

Thallium als Pseudoalkalimetall in Verbindungen mit
Makrocyclen und mit Chalkogenen in den Systemen
Tl-Te-O und Tl-Te-S

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Franziska Rieger
aus Heidelberg

Köln 2006

Berichtersteller:

Priv.-Doz. A.-V. Mudring

Prof. Dr. G. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

12. Dezember 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2003 bis September 2006 unter der Leitung von Priv.-Doz. A.-V. Mudring am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Frau Priv.-Doz. A.-V. Mudring sowie Herrn Prof. Dr. G. Meyer danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung, Förderung und Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit.

Inhaltsübersicht

Um den stereochemischen Einfluss des freien $6s^2$ -Elektronenpaars in Thallium(I)-Verbindungen zu untersuchen, wurden neue Verbindungen von Thallium(I) mit organischen Makrocyclen wie Coronanden, Kryptanden und Podanden synthetisiert. Die Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})\text{TlI}_4$, $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{TlI}_4$, $\text{Tl}(\text{Kryptofix 5})\text{TlI}_4$, $\text{Tl}(\text{Kryptofix 222})\text{TlI}_4$ sowie der drei isotypen Verbindungen $[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Tl}$, NH_4/NH_3 , $\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ wurden bestimmt und gegebenenfalls IR/Raman-spektroskopisch untersucht. Um die Auswirkung des im Gegensatz zu den Alkalimetallen vorhandenen $6s^2$ -Elektronenpaars auf die Koordinationssphäre des Thalliums zu untersuchen, wurden *Ab initio*-Rechnungen durchgeführt. Die Geometrieoptimierung der Metall-Kronenetherkomplexe zeigt eine Auslenkung des Thalliumkations aus der Mitte des Kronenethers von 66 pm. Die ungünstigen antibindende Wechselwirkungen der Tl-6s -Orbitale mit den 2p-Orbitalen der Sauerstoffatome des Kronenethers werden minimiert, indem das Thalliumkation so weit aus dem Zentrum des Kronenethermoleküls ausgelenkt wird, wie es die Coulomb-Anziehung erlaubt.

In den ternären Thallium-Chalkogen-Systemen Tl-Te-O und Tl-Te-S konnten die Kristallstrukturen von drei Verbindungen bestimmt werden. Mit der Verbindung $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ wurde eine neue, metastabile Phase der bereits bekannten orthorhombischen Modifikation $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ synthetisiert. Die β -Form wandelt sich bei ca. 430 °C in die α -Form um. Im System Tl-Te-S wurden die Kristallstrukturen der Thiotellurate Tl_2TeS_3 und Tl_2TeS_2 , deren (ungefähre) Zusammensetzungen bereits bekannt waren [37], anhand von Einkristallstrukturanalysen aufgeklärt. Das Thallium(I)thiotellurat mit dem TeS_2^{2-} -Anion, welches der 8-N-Regel folgt, kann als Zintl-Phase betrachtet werden. Sowohl im Tl_2TeS_3 als auch im Tl_2TeS_2 sind die Te-S -Bindungen im Vergleich zu analogen oder ähnlichen Alkaliverbindungen deutlich länger, was eine abnehmende Ionizität der Thalliumchalkogenide aufgrund des weniger elektropositiven Charakters des Thalliums zeigt. Die Verbindungen wurden außerdem mit Hilfe der IR/Raman-Spektroskopie und der Dynamischen Differenzkalometrie (DSC) untersucht. Die elektronische Struktur von Tl_2TeS_3 wurde berechnet und mit Hilfe der UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie und Messung des spezifischen elektrischen Widerstands bestätigt.

Darüberhinaus lassen sich Aussagen über glasartige Zustände im System Tl-Te-S machen, die

auch Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Schmelzen erlauben. Durch den Vergleich der Schwingungsspektren der kristallinen und glasartigen Phasen kann man davon ausgehen, dass TeS_2 -Einheiten zu einem regellosen Netzwerk mit einem relativ weiten Bereich von Bindungslängen miteinander verknüpft sind und dass keine isolierten TeS_3 -Einheiten oder Polysulfidketten vorliegen. Durch ein Erhöhen des TI -Anteils im Glas wird die TeS_2 -Teilstuktur weitgehend zerstört.

Abstract

New compounds of thallium(I) with organic macrocycles such as coronands, cryptands and podands were synthesized in order to investigate the stereochemical influence of the $6s^2$ electron pair. The crystal structures of $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})\text{TlI}_4$, $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{TlI}_4$, $\text{Tl}(\text{Kryptofix 5})\text{TlI}_4$, $\text{Tl}(\text{Kryptofix 222})\text{TlI}_4$ as well as the three isotypic compounds $[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ with $\text{A} = \text{Tl}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ were determined and investigated by IR/Raman-spectroscopy. In order to study the effect of the inert $6s^2$ electron pair on the coordination sphere of thallium(I), *ab initio* calculations were carried out. Geometry optimization of the metal-crown-ether complexes shows a displacement of the cation of 66 pm from the crown ether cavity. In this way, the unfavourable antibonding interactions of the 6s orbitals with the 2p orbitals of the oxygen atoms are minimized by driving the thallium cation out of the center as far as the counteracting electrostatic forces allow.

In the ternary thallium-chalcogen systems Tl-Te-O and Tl-Te-S, the crystal structures of three compounds were determined. Monoclinic $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ is a new metastable phase of the orthorhombic modification $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$. The monoclinic performs an irreversible phase transition at 430 °C into the higher symmetric α -form. In the Tl-Te-S system the crystal structures of thallium(I)thiotellurate (IV), Tl_2TeS_3 , and thallium(I)thiotellurate(II), Tl_2TeS_2 , were determined. Tl_2TeS_2 with TeS_2^{2-} -anions is a Zintl phase of the alkali analogue thallium. In both structures the Te-S distances in the anions Tl_2TeS_3 and Tl_2TeS_2 are significantly longer than in comparable alkali compounds, which reflects the decreasing ionicity of the thallium compounds. All obtained thallium(thio)tellurates were investigated by IR/Raman-spectroscopy and their thermal behaviour was studied. The electronic structure of Tl_2TeS_3 was calculated and verified by UV/Vis/NIR absorption spectroscopy and measurement of the electrical conductivity.

In addition, information about vitreous states in the Tl-Te-S system was obtained, reflecting the properties of the polychalcogenide fluxes. Probes of vitreous material in different compositions were investigated by IR/Raman-spectroscopy and their thermal behaviour was studied. By comparing the spectra with the crystalline phases, it is assumed that in the studied glasses TeS_2 units are connected to each other in a manner similar to the crystalline phase Tl_2TeS_2 . By increasing the Tl content the TeS_2 part of the structure is destroyed.

Inhaltsverzeichnis

<i>Abkürzungen und Synonyme</i>	<i>1</i>
1 Einleitung	2
2 Verbindungen des Thalliums in komplexen Salzen mit makrocyclischen Liganden	4
2.1 Tl(18-Krone-6)TlI₄	6
2.1.1 Herstellung	6
2.1.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	6
2.1.3 Kristallstruktur	8
2.2 Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄	11
2.2.1 Herstellung	11
2.2.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	11
2.2.3 Pulverdiffraktometrie	14
2.2.4 Kristallstruktur	14
2.2.5 IR/Raman-spektroskopische Untersuchungen an Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI ₄	17
2.3 Tl(Kryptofix 5)TlI₄	21
2.3.1 Herstellung	21
2.3.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	21
2.3.3 Kristallstruktur	23
2.4 Tl(Kryptofix 222)TlI₄	26
2.4.1 Herstellung	26
2.4.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	26
2.4.3 Kristallstruktur	28
2.5 [A(18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O mit A = Tl, NH₄/NH₃, H₃O/H₂O	30
2.5.1 Herstellung	30
2.5.1.1 [Tl(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	30
2.5.1.2 [(NH ₄ /NH ₃)(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	30
2.5.1.3 [(H ₃ O/H ₂ O)18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	30
2.5.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	31
2.5.2.1 [Tl(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	31
2.5.2.2 [(NH ₄ /NH ₃)(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	32
2.5.1.3 [(H ₃ O/H ₂ O)18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	34
2.5.3 Pulverdiffraktometrie	35
2.5.3.1 [Tl(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	35
2.5.3.2 [(NH ₄ /NH ₃)(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	36
2.5.3.3 [(H ₃ O/H ₂ O)18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	37
2.5.4 Kristallstrukturen von [A(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O mit A = Tl, NH ₄ /NH ₃ , H ₃ O/H ₂ O	37
2.5.5 Elementaranalyse	41
2.5.6. IR/Raman-spektroskopische Untersuchungen an [A(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O mit A = Tl, NH ₄ /NH ₃ , H ₃ O/H ₂ O	42
2.5.6.1 [(H ₃ O/H ₂ O)(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	42
2.5.6.2 [Tl(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	44
2.5.6.3 [(NH ₄ /NH ₃)(18-Krone-6) ₂]TlI ₄ · 2 H ₂ O	45

2.5.6.4 Vergleich der Schwingungsspektren von $[A(18\text{-Krone-6})_2]TlI_4 \cdot 2 H_2O$ mit $A = Tl, NH_4/NH_3, H_3O/H_2O$	46
2.5.6.5 Vergleich der Schwingungsspektren von $[A(18\text{-Krone-6})_2]TlI_4 \cdot 2 H_2O$ und 18-Krone-6	47
2.6 Vergleich und Diskussion	52
2.6.1 Koordination des Thalliums mit makrocyclischen Liganden	54
2.6.2 Einfluss des $6s^2$ -Elektronenpaares des Thalliums	56
3 Verbindungen in den Systemen Tl-Te-O und Tl-Te-S	58
3.1 Thalliumverbindungen als Kandidaten für TE-Materialien	60
3.2 Präparation von Thalliumchalkogeniden	61
3.2.1 Apparative Methoden	63
3.3 Thallium(I)oxotellurat(IV) β-Tl_2TeO_3	64
3.3.1 Herstellung	64
3.3.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	64
3.3.3 Kristallstruktur	66
3.3.4 Pulverdiffraktometrie	68
3.3.5 Infrarot-/Ramanspektroskopie	68
3.3.6 Phasenübergang von monoklinem β - Tl_2TeO_3 in orthorhombisches α - Tl_2TeO_3	72
3.3.6.1 Kristallstruktur von α - Tl_2TeO_3	72
3.3.6.2 Phasenumwandlung	74
3.4 Thallium(I)thiotellurat(IV) Tl_2TeS_3	81
3.4.1. Herstellung	81
3.4.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	82
3.4.3 Chemische Eigenschaften	83
3.4.4 Kristallstruktur von Thallium(I)thiotellurat(IV)	84
3.4.5 Pulverdiffraktometrie	87
3.4.6 Thermische Analyse	88
3.4.7 Infrarot/Raman-Spektroskopie	88
3.4.8 Optische und elektrische Eigenschaften von Tl_2TeS_3	90
3.4.8.1 UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie	90
3.4.8.2 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands	90
3.4.8.3 Elektronische Struktur von Tl_2TeS_3	91
3.5 Thallium(I)thiotellurat(II) Tl_2TeS_2	94
3.5.1 Herstellung	94
3.5.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung	94
3.5.3 Kristallstruktur	96
3.5.4 Pulverdiffraktometrie	99
3.5.5 Thermische Analyse	100
3.5.6 Infrarot- und Ramanspektroskopie	101
3.6 Vergleich der Kristallstrukturen von Tl_2TeS_3 und Tl_2TeS_2	103
3.7 Glasartige Verbindungen im System Tl-Te-S	105
3.7.1 Herstellung der glasartigen Verbindung $Tl_{2,3}TeS_2$ („ $Tl_7Te_3S_6$ “)	105
3.7.2 Herstellung der glasartigen Verbindung $Tl_{2,6}TeS_2$ („ $Tl_8Te_3S_6$ “)	106
3.7.3 Herstellung der glasartigen Verbindung Tl_3TeS_2 („ $Tl_9Te_3S_6$ “)	106
3.7.4 EDX-Analyse	106
3.7.5 Infrarot/Raman-Spektroskopie	107

3.7.5.1 Vergleich der Schwingungsspektren des glasartigen Zustands mit den kristallinen Phasen im System Tl-Te-S	109
3.7.5.2 Einfluss des Tl-Gehalts auf die Glasstruktur	111
3.7.6 <i>Thermische Analyse</i>	112
3.7.7 <i>Zusammenfassung und Diskussion</i>	114
3.8 Zusammenfassung und Ausblick	116
4 Methoden zur Produktcharakterisierung	118
4.1 Röntgenographische Methoden	118
4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	118
4.1.2 Einkristallstrukturuntersuchungen	118
4.1.2.1 Theoretische Grundlagen	118
4.1.2.2 Strukturlösung und -verfeinerung	119
4.1.2.3 Auslenkungsparameter	120
4.1.2.4 Datensammlung	121
4.1.3 Hochtemperatur-Einkristallstrukturanalyse	122
4.1.4 Überprüfung der Kristallqualität mit Hilfe einer Präzessionskamera	122
4.2 Infrarot- und Raman-Schwingungsspektroskopie	123
4.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	123
4.4 UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie	124
4.5 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX)	125
4.6 Elementaranalyse	125
4.7 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands	126
4.8 Verzeichnis der verwendeten Geräte	126
4.9 Verzeichnis der verwendeten Computerprogramme	127
4.10 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien	129
5 Toxikologie des Thalliums und Arbeitssicherheit	130
6 Literaturverzeichnis	133

Abkürzungen und Synonyme

a, b, c	Gitterkonstanten /pm
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle /°
α	Seebeck-Koeffizient /(VC^{-1})
COHP	Crystal orbital Hamiltonian population
d	Abstand /pm
DOS	Density of states
ΔE	Bandlücke /eV
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDAX	Energy-dispersive X-Ray Analysis
FP-LAPW	Full-potential linear augmented plane wave
GooF	Goodness of Fit
IPDS	Image Plate Diffraction System
ICOHP	Integrated crystal orbital Hamiltonian population
FIR	ferner Infrarot-Bereich
IR	Infrarot
κ	Wärmeleitfähigkeit /($\text{JK}^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Kronenether:	
Dibenzo-24-Krone-8	1,4,7,10,17,20,23,26-Octaoxa[10.1]orthocyclophan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
Kryptofix 5	1,13-Bis(8-chinoly)-1,4,7,10,13-pentaoxatriecan
Kryptofix 222	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazobicyclo[8.8.8]hexacosan
MIR	mittlerer Infrarot-Bereich
NIR	naher Infrarot-Bereich
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand /(Ωm),
UV	ultraviolettes Licht
Vis	sichtbares Licht
θ	Beugungswinkel /°
TE	thermoelektrisch

1 Einleitung

Thallium kann wegen seines (kristall)chemischen Verhaltens als *Pseudoalkalimetall* oder als *relativistisches Alkalimetall* [1] bezeichnet werden. Die starke Bevorzugung der Oxidationsstufe +I ist neben Schalenstruktureffekten auf die durch relativistische Effekte bedingte starke energetische Absenkung des $6s^2$ -Elektronenpaars zurückzuführen. Diese Tatsache ist auch als „Inert Pair Effekt“ [2] bekannt.

Zugleich zeigt das Element aufgrund der energetischen Absenkung seines $6s^2$ -Elektronenpaars in seinem (kristall)chemischen Verhalten starke Ähnlichkeiten zu den Münzmetallen (Cu, Ag, Au). Die chemische Ähnlichkeit des Thalliums zum Silber äußert sich beispielsweise bei den Thalliummonohalogeniden, die ähnlich schwerlöslich wie die Silberhalogenide sind und ähnliche Farben zeigen. Andererseits verhalten sich einige Thallium(I)-Verbindungen chemisch wie Alkalimetallverbindungen. Beispielsweise bildet Thallium(I) ein leichtlösliches Carbonat, Tl(I)-Oxid absorbiert leicht CO_2 . Beispiele für kristallchemische Analogien zwischen Alkalimetallen und Thallium sind die Salze K_2SO_4 und $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, die zu den entsprechenden Thallium(I)-Salzen isomorph sind. Allerdings weisen aber auch zahlreiche Thalliumverbindungen deutliche Abweichungen in ihrem strukturellem Aufbau von den Alkalimetallanaloga auf. Thallium(I)fluorid kristallisiert nicht im NaCl-Typ wie Kalium- und Rubidiumfluorid, sondern zeigt eine Schicht-Struktur, in der die Thalliumatome eine einseitige Koordination zeigen, was die stereochemische Aktivität des $6s^2$ -Elektronenpaars nahelegt.

Obwohl Thalliumverbindungen in der Technik nur begrenzt Verwendung finden (weltweiter Thalliumbedarf im Jahre 1988 nur 5 - 15 t/a [3]), zeichnen seine Eigenschaften das Metall für spezielle Anwendungen aus. Oft sind diese Eigenschaften auf die Anwesenheit des freien $6s^2$ -Elektronenpaar am Thallium(I)-Kations zurückführen.

Das Vorhandensein solcher freien Elektronenpaare kann z. B. eine Erhöhung des nicht-linearen Brechungsindex, wie in Telluritgläsern (Gläser auf der Basis von TeO_2), bewirken. Die größten nichtlinearen Effekte der dritten Ordnung zeigen Gläser, die Te^{4+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} und Tl^+ -Kationen mit einem ns^2 -Elektronenpaar enthalten [4].

In den Systemen Tl-As-S und Tl-As-Se findet man niedrigschmelzende Spezialgläser mit hoher Lichtbrechung. Sie zeigen verhältnismäßig hohe chemische Beständigkeiten, günstige Benetzungseigenschaften gegenüber zahlreichen Metallen bei gleichzeitiger chemischer

Undurchlässigkeit. Ein Einsatzbereich für diese Gläser ist das hermetische Abschließen von empfindlichen Elektronikbauteilen, wie Kondensatoren, Widerständen oder Halbleitern [5].

In jüngerer Zeit hat man erkannt, dass Thalliumverbindungen interessante Kandidaten für neue thermoelektrische Materialien darstellen [6]. Einen gewichtigen Nachteil stellt jedoch zweifellos die Giftigkeit des Thalliums dar, weshalb solche Materialien eher „Nischen-Anwendungen“ bleiben werden. Allerdings könnte deren Untersuchung zu einem besseren allgemeinen Verständnis der thermoelektrischen Eigenschaften von Festkörpern führen.

Diese Arbeit besteht aus zwei Teilen, in denen das Verhalten des Thalliums mit dem der Alkalimetalle verglichen werden kann. Der erste Teil behandelt Kristallstrukturen von Thallium(I) mit organischen Makrocyclen wie Coronanden, Kryptanden und Podanden. Im zweiten Teil werden neue Verbindungen in den ternären Systemen Tl-Te-O und Tl-Te-S behandelt.

2 Verbindungen des Thalliums in komplexen Salzen mit makrocyclischen Liganden

Vergleicht man das Verhalten von K^+ und Tl^+ in komplexen Salzen, fällt auf, dass sie in einer Vielzahl von Fällen nicht isotyp kristallisieren. In biologischen Systemen ist Tl^+ in der Lage, K^+ zu ersetzen, wobei das Thallium eine bis zu 10 mal so starke Affinität wie Kalium aufweist [7].

In Anwesenheit von Komplexbildnern wie Coronanden, Podanden und Kryptanden kann Tl^+ sehr einfach in seine dreiwertige Oxidationsstufe überführt werden [8]. Als Oxidationsmittel können dabei der Luftsauerstoff oder milde Oxidationsmittel wie Iod dienen, die in wässriger Lösung bei Abwesenheit der Komplexbildner, nicht in der Lage sind, Thallium(I)- zu Thallium(III)-Kationen zu oxidieren.

Die Redoxkomplexierung von Thallium-Kationen mit Hilfe von Kronenethern in wässriger Lösung wurde in einigen Arbeiten untersucht [9]. Dies war in den 90er Jahren mit der Entdeckung von thalliumhaltigen supraleitenden Oxidkeramiken [10] hinsichtlich der anfallenden Mengen an thalliumhaltigen Abfällen von großer Bedeutung, wobei man nach einer Abtrennung oder möglichen Wiedergewinnung des Thalliums aus den Kupferoxid-Keramiken suchte.

Nach [9] werden aus den thallium- und chloridhaltigen Lösungen durch eine Redox-Komplexierung Verbindungen des Typs $[Tl(18\text{-Krone-6})_4CuCl_4][TiCl_4]_2 \cdot 2H_2O$ gebildet, wenn Cu^{2+} zur Verfügung steht [9]. In dieser Struktur wird das $CuCl_4^{2-}$ -Anion „in einer ersten Schale“, von vier Kronenethermolekülen tetraedrisch umgeben, die wiederum von einer „zweiten Schale“ aus $TiCl_4^-$ -Anionen umgeben sind. Bei dieser Verbindungsklasse handelt es sich um Einschlussverbindungen, die in der Lage sind, während der Kristallisation in dem durch die 18-Krone-6-Moleküle aufgespannten Hohlraum Tetrahalogeno-Anionen der Übergangsmetalle einzuschließen.

Der Vergleich, insbesondere der Kristallstrukturen, von Thalliumverbindungen mit den entsprechenden Alkalimetallverbindungen kann dabei wichtige Hinweise auf das Zusammenspiel von relativistischen Effekten und Schalenstruktureffekte liefern.

Kronenether als cyclische Makromoleküle weisen hierfür einige interessante Eigenschaften auf. Einmal haben sie auf Grund ihrer Sauerstoffatome, unabhängig von der Größe des Hohlraums eine hohe Affinität zu den Alkalimetallen. Andererseits bieten die Makrocyclen in ihren großen Hohlräumen theoretisch Platz für mehrere Kationen, wie es beispielsweise in

[Hg₂(Kryptofix 5)(ClO₄)] [11], [Na₂(Dibenzo-24-Krone-8)(o-nitrophenolat)] [12] beobachtet wurde. Eine solche Verbindung von Thallium ist interessant, da man hier Closed-Shell-Wechselwirkungen (6s²-6s²) zwischen zwei Thalliumatomen erwarten könnte.

2.1 Tl(18-Krone-6)TlI₄

2.1.1 Herstellung

0,033 g ($9,96 \cdot 10^{-5}$ mol) TlI wurden mit 0,053 g ($2,09 \cdot 10^{-4}$ mol) Iod bei Anwesenheit von 0,025 g ($9,46 \cdot 10^{-5}$ mol) 18-Krone-6 in 20 ml in Ethanol zum Sieden erhitzt bis sich der Bodensatz aufgelöst hatte und die tiefrote Farbe der Lösung nach orange umgeschlug. Die Reaktionsmischung wurde mit Hilfe eines Dewars langsam abgekühlt, wobei sich orange, quaderförmige Kristalle mit einer Ausbeute bzgl. Tl von ca. 50 % bildeten.

2.1.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 1. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Tl(18-Krone-6)TlI₄.

Verbindung	Tl(18-Krone-6)TlI ₄
Summenformel	C ₆ H ₁₂ O ₆ I ₄ Tl ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> /pm	840,90(7)
<i>b</i> /pm	2110,4(2)
<i>c</i> /pm	1464,4(1)
β /°	101,968(7)
Zellvolumen /Å ³	2542,4(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	326
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	1156,48
berechnete Dichte /(g cm ⁻³)	3,0213 g/cm ³
Kristallabmessungen /mm	0,2 x 0,3 x 0,2
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /cm ⁻¹	175,4
Extinktionskoeffizient	-
Wichtung <i>a/b</i>	0,065200/0,000000
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,0413/0,2288
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Messbereich /°	3,6 bis 54,6
(<i>hkl</i>)-Messbereich	(-10,-27,-18) bis (10,27,18)
Reflexe gemessen	27992
unabhängig	5660
beobachtet [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4467
<i>R</i> _{int}	0,0788
Anzahl Parameter	217
<i>R</i> ₁	0,0395
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0530
<i>wR</i> ₂	0,0964
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1048
<i>S</i>	1,009
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	0,993/-2,074

Tabelle 2. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter /pm² für
 Tl(18-Krone-6)TlI₄.

Atom	Wyckhoff-Lage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	4e	1	0,65765(4)	0,91713(2)	0,70671(2)	0,0374(1)
Tl2	4e	1	0,68578(4)	0,79532(2)	0,96739(2)	0,0404(1)
I1	4e	1	0,32482(8)	0,94634(3)	0,68190(4)	0,0446(2)
I2	4e	1	0,6893(1)	0,78717(3)	0,68901(5)	0,0518(2)
I3	4e	1	0,78196(9)	0,98827(3)	0,59481(5)	0,0492(2)
I4	4e	1	0,84008(8)	0,94697(3)	0,89204(4)	0,0439(2)
O1	4e	1	0,0008(7)	0,7723(3)	0,5250(4)	0,040(1)
O2	4e	1	0,6902(8)	0,8368(3)	0,4362(4)	0,042(1)
O3	4e	1	0,3773(7)	0,7738	0,3711(4)	0,041(1)
O4	4e	1	0,3554(8)	0,6611(3)	0,47191(4)	0,043(1)
O5	4e	1	0,6622(9)	0,5982(4)	0,57882(5)	0,047(2)
O6	4e	1	0,9704(8)	0,6693(3)	0,6396(5)	0,045(2)
C1	4e	1	0,846(1)	0,8560(5)	0,4234(7)	0,047(2)
C2	4e	1	0,545(1)	0,8624(5)	0,3668(7)	0,048(2)
C3	4e	1	0,389(1)	0,8408(5)	0,3863(7)	0,047(2)
C4	4e	1	0,223(1)	0,7508(5)	0,3819(7)	0,045(2)
C5	4e	1	0,229(1)	0,6789(5)	0,3858(7)	0,048(2)
C6	4e	1	0,370(1)	0,5942(5)	0,4847(8)	0,053(3)
C7	4e	1	0,498(1)	0,5808(6)	0,5797(8)	0,053(3)
C8	4e	1	0,7928(2)	0,5896(5)	0,6678(6)	0,054(3)
C9	4e	1	0,962(1)	0,6035(5)	0,6571(7)	0,051(2)
C10	4e	1	0,125(1)	0,6863(6)	0,6241(7)	0,049(2)
C11	4e	1	0,127(1)	0,7560(6)	0,6121(7)	0,050(3)
C12	4e	1	0,990(1)	0,8400(5)	0,5115(6)	0,043(2)

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}/(10^{-4} \text{ pm}^2)$ von $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})\text{TlI}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,04180(19)	0,03504(19)	0,03499(16)	-0,00067(13)	0,01304(13)	0,00045(14)
Tl2	0,03921(19)	0,0374(2)	0,04496(18)	-0,00400(14)	0,01528(14)	-0,00360(14)
I1	0,0399(3)	0,0458(4)	0,0473(3)	-0,0023(3)	0,0141(2)	-0,0015(3)
I2	0,0684(4)	0,0346(3)	0,0554(4)	-0,0019(3)	0,0253(3)	0,0045(3)
I3	0,0652(4)	0,0420(4)	0,0501(3)	0,0020(3)	0,0324(3)	0,0025(3)
I4	0,0496(3)	0,0424(4)	0,0348(3)	-0,0001(2)	0,0085(2)	-0,0027(3)
O1	0,034(3)	0,050(4)	0,034(3)	0,003(3)	0,009(2)	-0,001(3)
O2	0,041(3)	0,042(4)	0,042(3)	0,004(3)	0,013(3)	-0,002(3)
O3	0,033(3)	0,044(4)	0,045(3)	0,006(3)	0,016(2)	0,005(3)
O4	0,048(4)	0,037(4)	0,047(3)	0,005(3)	0,019(3)	0,000(3)
O5	0,056(4)	0,047(4)	0,045(3)	0,007(3)	0,024(3)	0,003(3)
O6	0,049(4)	0,042(4)	0,047(3)	0,010(3)	0,021(3)	0,011(3)
C1	0,051(5)	0,045(6)	0,049(5)	-0,004(4)	0,023(4)	-0,001(4)
C2	0,047(5)	0,043(6)	0,046(5)	0,008(4)	0,009(4)	0,004(4)
C3	0,050(5)	0,031(5)	0,053(5)	0,005(4)	0,010(4)	0,012(4)
C4	0,039(5)	0,050(6)	0,047(5)	0,004(4)	0,019(4)	0,001(4)
C5	0,047(5)	0,047(6)	0,045(5)	0,001(4)	0,011(4)	-0,003(5)
C6	0,051(6)	0,039(6)	0,070(7)	0,001(5)	0,021(5)	-0,007(5)
C7	0,054(6)	0,051(7)	0,061(6)	0,016(5)	0,029(5)	0,004(5)
C8	0,077(7)	0,049(6)	0,031(4)	0,017(4)	0,012(4)	-0,004(5)
C9	0,062(6)	0,040(6)	0,042(5)	-0,006(4)	0,009(4)	0,008(5)
C10	0,037(5)	0,059(7)	0,048(5)	0,008(5)	0,013(4)	0,011(5)
C11	0,035(5)	0,064(7)	0,042(5)	0,007(5)	0,001(4)	-0,007(5)
C12	0,045(5)	0,038(5)	0,042(4)	-0,008(4)	0,012(4)	-0,004(4)

2.1.3 Kristallstruktur

Die salzartige Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit liegt das komplexe Kation $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})]^+$ neben dem Tetraiodothallat-Anion mit dreiwertigem Thallium vor (s. Abb. 1). Das TlI_4^- -Anion zeigt dabei eine merkliche Abweichung von der idealen Tetraedergestalt (s. Tab. 4), wie die betreffenden Tl-I-Abstände und besonders die I-Tl-I-Winkel erkennen lassen.

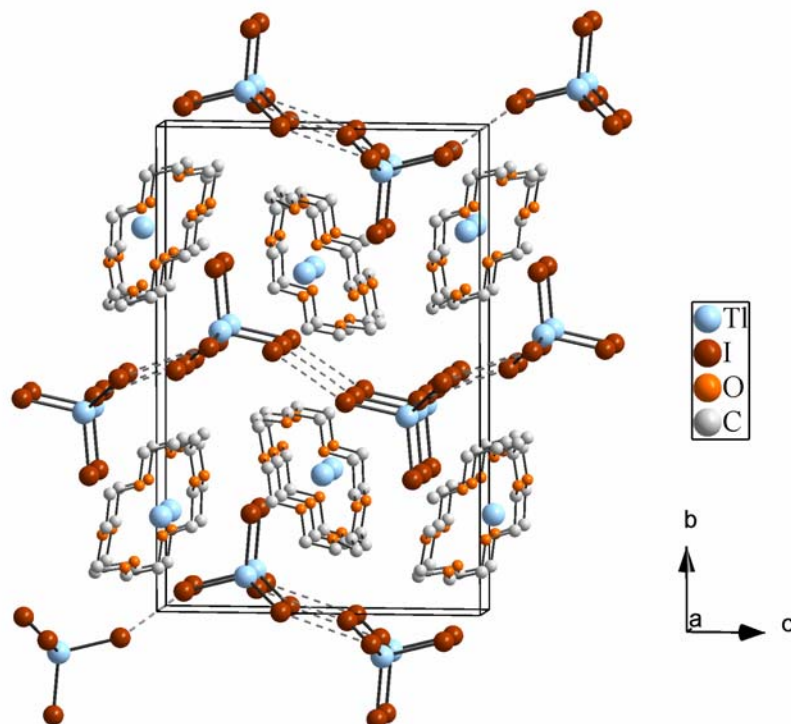


Abbildung 1. Kristallstruktur von $\text{Tl}(18\text{-Krone-6})\text{TlI}_4$ entlang $[100]$.

Die intermolekularen Tl-I -Abstände betragen 378,28(8) und 380,24(9) pm (s. Abb. 2). Die kürzesten intermolekularen I-I -Abstände betragen 411,31(8) und 423,9(1) pm (s. Tab. 4). Unter Berücksichtigung des kleineren Abstands verknüpfen die TlI_4 -Einheiten zu Dimeren die unter Berücksichtigung des letztgenannten Abstands zu gewinkelten Ketten verknüpfen. Die kürzesten I-I -Abstände zwischen den Ketten betragen 437,3(1) pm und liegen oberhalb des Van-der-Waals-Abstandes in der Gasphase von 430 pm [13], weshalb von keiner Wechselwirkung der komplexen Anionen auszugehen ist. Die Kronenethermoleküle sind zwischen den nebeneinander verlaufenden TlI_4 -„Ketten“ so angeordnet, dass sich insgesamt ein an Schichten erinnernder Aufbau der Struktur ergibt, wie Abb. 1 zeigt.

Das Kation zeigt die für Thallium typische „Sunrise“-Konformation, bei der das Tl(I) -Kation eine Position oberhalb der Ausgleichsebene durch die sechs Sauerstoffatome eines Kronenethermoleküls einnimmt (s. Abb. 2). Der Abstand des Thalliums von dieser Ebene beträgt 65,8 pm.

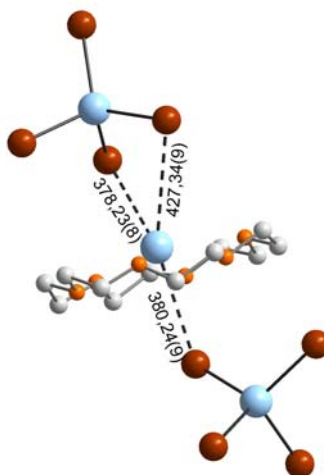


Abbildung 2. Sunrise-Konformation des $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})]^+$ -Ions.

Tabelle 4. Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° in $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})\text{TlI}_4$.

Atome	Abstand	Atome	Abstand/Winkel
Tl2 O1	286,2(6)	C8 C9	152(2)
Tl2 O2	283,1(6)	C10 C11	149(2)
Tl2 O3	291,9(6)	I3 Tl1 I1	112,46(2)
Tl2 O4	295,0(7)	I3 Tl1 I2	114,12(2)
Tl2 O5	286,9(8)	I1 Tl1 I2	109,55(2)
Tl2 O6	296,6(6)	I3 Tl1 I4	108,51(2)
Tl1 I3	274,50(7)	I1 Tl1 I4	105,04(2)
Tl1 I1	275,88(7)	I2 Tl1 I4	106,59(2)
Tl1 I2	277,79(8)	C11 O1 C12	111,2(8)
Tl1 I4	278,13(7)	C2 O2 C1	112,0(7)
O1 C11	142(1)	C4 O3 C3	111,3(8)
O1 C12	144(1)	C5 O4 C6	112,9(8)
O2 C2	142(1)	C8 O5 C7	112,3(8)
O2 C1	145(1)	C9 O6 C10	112,3(8)
O3 C4	141(1)	O2 C1 C12	107,5(8)
O3 C3	142(1)	O2 C2 C3	108,3(8)
O4 C5	142(1)	O3 C3 C2	108,3(8)
O4 C6	142(1)	O3 C4 C5	109,3(8)
O5 C8	143(1)	O4 C5 C4	107,7(8)
O5 C7	144(1)	O4 C6 C7	108,5(9)
O6 C9	142(1)	O5 C7 C6	107,9(8)
O6 C10	144(1)	O5 C8 C9	108,0(8)
C1 C12	150(1)	O6 C9 C8	108,6(9)
C2 C3	152(2)	O6 C10 C11	108,7(8)
C4 C5	152(2)	O1 C11 C10	108,5(8)
C6 C7	150(2)	O1 C12 C1	109,9(8)

2.2 Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄

2.2.1 Herstellung

0,033 g ($9,96 \cdot 10^{-5}$ mol) TlI wurden mit 0,025 g ($9,85 \cdot 10^{-5}$ mol) I₂ bei Anwesenheit von 0,092 g ($2,05 \cdot 10^{-4}$ mmol) Dibenzo-24-Krone-8 in 20 ml in einer (3:1) Dichlormethan-Ethanol-Mischung zum Sieden erhitzt bis sich der Bodensatz aufgelöst hatte und die Lösung sich dunkelrot färbte. Das Reaktionsgefäß wurde mit perforiertem Parafilm abgedeckt. Nach 10 Tagen bildeten sich rote transparente nadelförmige Kristalle.

2.2.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 5. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄.

Verbindung	Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI ₄
Summenformel	C ₂₄ H ₁₂ I ₄ O ₈ Tl ₂
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 14)
<i>a</i> /pm	1058,4(1)
<i>b</i> /pm	1116,8(1)
<i>c</i> /pm	1583,7(2)
α /°	99,996(9)
β /°	109,100(8)
γ /°	95,188(9)
Zellvolumen /Å ³	1720,1(3)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	1164,0
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	1343,58
berechnete Dichte /(g cm ⁻³)	2,573
Kristallabmessungen /mm	0,03 x 0,1 x 0,2
Temperatur /K	75 K
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /cm ⁻¹	129,82
Extinktionskoeffizient	0,003072
Wichtung <i>a/b</i>	0,067700/0,994800
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,0775/ 0,4466
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Messbereich /°	2 bis 55
(<i>hkl</i>)-Messbereich	(-10,-27,-18) bis (10,27,18)
Reflexe gemessen	22754
unabhängig	7582
beobachtet [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	6141
<i>R</i> _{int}	0,0707
Anzahl Parameter	344
<i>R</i> ₁	0,0410
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0524
<i>wR</i> ₂	0,1075
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1146
<i>S</i>	1,044
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	1,875/ -1,572

Tabelle 6. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $/ (10^{-4} \text{ pm}^2)$ für
 $\text{Ti}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{TiI}_4$.

Atom	Wyckhoff-Lage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ti1	2i	1	0,16560(3)	-0,59634(3)	-0,73568(2)	0,0391(1)
Ti2	2i	1	0,59145(3)	-0,15494(3)	-0,76168(2)	0,0448(1)
I1	2i	1	0,02883(7)	-0,52917(6)	-0,61821(5)	0,0577(2)
I2	2i	1	0,10799(7)	-0,45785(6)	-0,86738(4)	0,0565(2)
I3	2i	1	0,43497(7)	-0,57051(7)	-0,63415(5)	0,0586(2)
I4	2i	1	0,08216(7)	-0,84001(5)	-0,82508(6)	0,0662(2)
O1	2i	1	0,6332(6)	-0,2567(5)	-0,9411(4)	0,043(1)
O2	2i	1	0,8469(6)	-0,1273(6)	-0,7745(6)	0,064(2)
O3	2i	1	0,798(1)	-0,2684(9)	-0,6554(6)	0,077(2)
O4	2i	1	0,6769(8)	-0,1310(6)	-0,5535(5)	0,059(2)
O5	2i	1	0,7043(8)	0,0766(6)	-0,6049(5)	0,056(2)
O6	2i	1	0,6335(7)	0,0830(6)	-0,7920(4)	0,052(2)
O7	2i	1	0,3642(7)	-0,0392(6)	-0,8547(5)	0,056(2)
O8	2i	1	0,3793(6)	-0,2575(6)	-0,9609(5)	0,050(1)
C1	2i	1	0,5389(9)	-0,3398(7)	-1,0153(6)	0,041(2)
C2	2i	1	0,775(1)	-0,2494(8)	-0,9304(9)	0,060(3)
C3	2i	1	0,848(1)	-0,1318(9)	-0,864(1)	0,072(4)
C4	2i	1	0,9551(9)	-0,185(1)	-0,718(1)	0,096(5)
C5	2i	1	0,904(2)	-0,1983(9)	-0,6304(8)	0,073(4)
C6	2i	1	0,752(2)	-0,3151(1)	-0,585(1)	0,095(5)
C7	2i	1	0,756(1)	-0,219(1)	-0,514(1)	0,075(4)
C8	2i	1	0,6797(9)	-0,0261(9)	-0,4926(7)	0,051(2)
C9	2i	1	0,667(1)	-0,029(1)	-0,4079(7)	0,056(2)
C10	2i	1	0,665(1)	0,0800(1)	-0,3516(8)	0,061(3)
C11	2i	1	0,673(1)	0,189(1)	-0,3794(8)	0,063(3)
C12	2i	1	0,683(1)	0,192(1)	-0,4646(8)	0,065(3)
C13	2i	1	0,688(1)	0,0832(9)	-0,5207(7)	0,050(2)
C14	2i	1	0,730(1)	0,1903(8)	-0,6310(8)	0,059(3)
C15	2i	1	0,750(1)	0,158(1)	-0,7210(8)	0,062(3)
C16	2i	1	0,517(1)	0,1444(8)	-0,8169(8)	0,059(3)
C17	2i	1	0,405(1)	0,057(1)	-0,8941(8)	0,067(3)
C18	2i	1	0,244(1)	-0,127(1)	-0,9101(9)	0,071(3)
C19	2i	1	0,256(1)	-0,206(0)	-0,9902(9)	0,071(3)
C20	2i	1	0,4034(9)	-0,3369(7)	-1,0281(6)	0,043(2)
C21	2i	1	0,303(1)	-0,4100(8)	-1,1028(7)	0,055(2)
C22	2i	1	0,341(1)	-0,4895(9)	-1,1666(7)	0,066(3)
C23	2i	1	0,475(1)	-0,4956(9)	-1,1528(7)	0,064(3)
C24	2i	1	0,576(1)	-0,4219(8)	-1,0771(7)	0,055(2)

Tabelle 7. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}/(10^{-4} \text{ pm}^2)$ von Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0440(2)	0,0359(2)	0,0365(2)	0,0066(1)	0,0135(1)	0,0061(2)
Tl2	0,0453(2)	0,0407(2)	0,0455(2)	0,0109(1)	0,0112(2)	0,0078(1)
I1	0,0710(4)	0,0574(3)	0,0580(4)	0,0124(3)	0,0388(3)	0,0147(3)
I2	0,0687(4)	0,0644(4)	0,0498(4)	0,0270(3)	0,0265(3)	0,0277(3)
I3	0,0468(3)	0,0722(4)	0,0455(4)	0,0115(3)	0,0040(3)	0,0018(3)
I4	0,0553(4)	0,0374(3)	0,0905(6)	-0,0062(3)	0,0166(4)	0,0025(3)
O1	0,041(3)	0,042(3)	0,049(4)	0,010(3)	0,021(3)	0,009(2)
O2	0,036(3)	0,048(3)	0,099(6)	0,012(4)	0,011(4)	0,012(3)
O3	0,087(6)	0,080(5)	0,071(6)	0,022(5)	0,028(5)	0,039(5)
O4	0,076(5)	0,063(4)	0,060(4)	0,031(4)	0,037(4)	0,038(4)
O5	0,077(5)	0,042(3)	0,052(4)	0,013(3)	0,025(4)	0,004(3)
O6	0,063(4)	0,046(3)	0,046(4)	0,011(3)	0,018(3)	0,011(3)
O7	0,049(4)	0,050(3)	0,061(4)	0,008(3)	0,010(3)	0,015(3)
O8	0,037(3)	0,053(3)	0,051(4)	-0,001(3)	0,011(3)	0,016(3)
C1	0,050(5)	0,036(4)	0,047(5)	0,015(4)	0,024(4)	0,010(3)
C2	0,047(5)	0,044(4)	0,099(9)	0,024(5)	0,035(5)	0,007(4)
C3	0,044(5)	0,044(5)	0,13(1)	0,026(6)	0,035(7)	-0,001(4)
C4	0,022(4)	0,060(6)	0,20(2)	0,039(8)	0,022(7)	0,017(4)
C5	0,124(11)	0,037(4)	0,042(6)	0,001(4)	0,013(7)	0,010(6)
C6	0,166(16)	0,062(7)	0,09(1)	0,036(7)	0,07(1)	0,039(9)
C7	0,089(8)	0,057(6)	0,11(1)	0,051(7)	0,052(8)	0,037(6)
C8	0,050(5)	0,064(5)	0,050(5)	0,025(5)	0,023(4)	0,027(4)
C9	0,047(5)	0,078(6)	0,055(6)	0,022(5)	0,026(5)	0,023(5)
C10	0,040(5)	0,090(7)	0,049(6)	0,009(5)	0,014(4)	0,011(5)
C11	0,045(5)	0,077(7)	0,053(6)	-0,005(5)	0,010(5)	-0,001(5)
C12	0,069(7)	0,055(5)	0,054(7)	-0,009(5)	0,016(6)	-0,010(5)
C13	0,047(5)	0,055(5)	0,047(5)	0,010(4)	0,016(4)	0,003(4)
C14	0,078(7)	0,042(4)	0,056(6)	0,014(4)	0,023(5)	-0,003(4)
C15	0,068(7)	0,058(5)	0,057(7)	0,018(5)	0,019(5)	-0,003(5)
C16	0,075(7)	0,047(5)	0,076(7)	0,035(5)	0,040(6)	0,025(5)
C17	0,069(7)	0,090(8)	0,047(6)	0,025(6)	0,017(5)	0,028(6)
C18	0,054(6)	0,089(8)	0,066(8)	-0,004(6)	0,025(6)	0,009(6)
C19	0,046(5)	0,068(6)	0,077(8)	-0,006(6)	0,000(5)	0,022(5)
C20	0,052(5)	0,036(4)	0,044(5)	0,010(3)	0,019(4)	0,012(4)
C21	0,070(6)	0,044(4)	0,042(5)	0,008(4)	0,007(5)	0,005(4)
C22	0,11(1)	0,045(5)	0,048(6)	0,015(4)	0,033(6)	0,010(5)
C23	0,11(1)	0,043(4)	0,051(6)	0,012(4)	0,045(6)	0,011(5)
C24	0,086(7)	0,041(4)	0,058(6)	0,020(4)	0,044(6)	0,017(5)

2.2.3 Pulverdiffraktometrie

Die Richtigkeit der Einkristallstrukturanalyse sowie die röntgenographische Phasenreinheit des Produkts lassen sich pulverdiffraktometrisch bestätigen (s. Abb. 3).

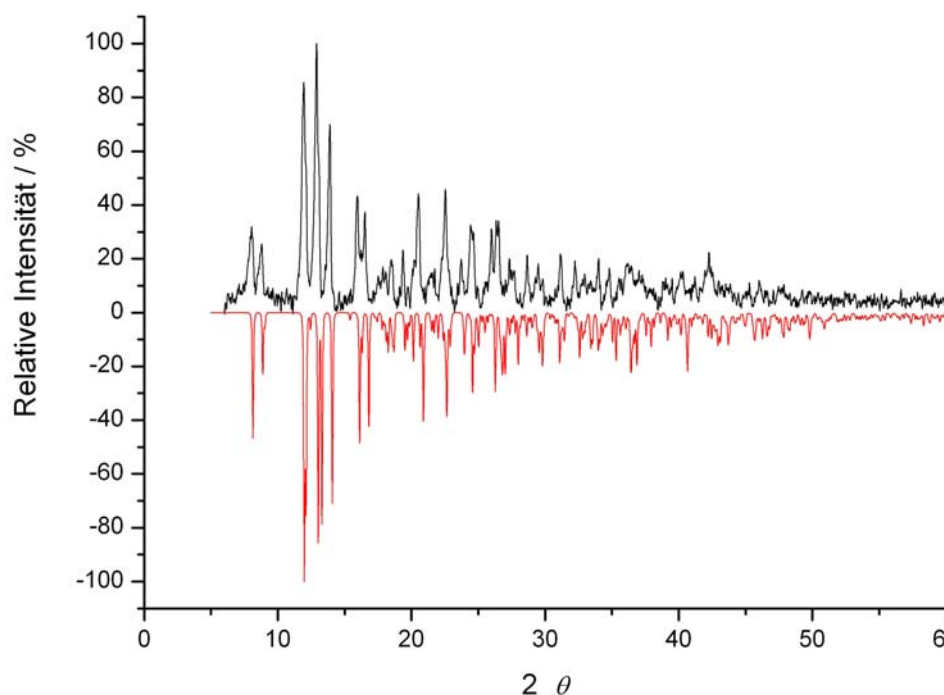


Abbildung 3. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})]\text{TlI}_4$.

2.2.4 Kristallstruktur

$\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})]\text{TlI}_4$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). In der Kristallstruktur liegen $[\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})]^+$ -Kationen neben Tetraiodothallat(III)-Anionen vor (s. Abb. 4). Wie die Tl-I-Abstände und I-Tl-I-Bindungswinkel in Tab. 8 zeigen, weicht die Form des TlI_4^- -Anions von der idealen Tetraedergestalt ab.

Die kürzesten intermolekularen I-I-Abstände liegen zwischen 394,2(1) und 398,6(1) pm, was unterhalb des Van-der-Waals-Abstands in der Gasphase von 430 pm [13] liegt, weshalb man von schwachen Wechselwirkungen zwischen diesen Baueinheiten ausgehen kann. TlI_4^- -Einheiten sind auf diese Weise zu einem schichtartigen Aufbau verknüpft, wobei die kationischen $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})^+$ -Einheiten zwischen diesen Schichten angeordnet sind. Die Benzolringe eines Kronenethermoleküls sind um 90° gegeneinander verdreht. Die Benzolringe von verschiedenen Kronenethermolekülen sind parallel in Abständen von 338,18 und 348,06 pm ausgerichtet und zeigen eine Verschiebung um etwa einen halben Benzolring

gegeneinander. Sie zeigen damit eine geometrische Anordnung, die typisch für π - π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringsystemen ist („ π -Stacking“) [14].

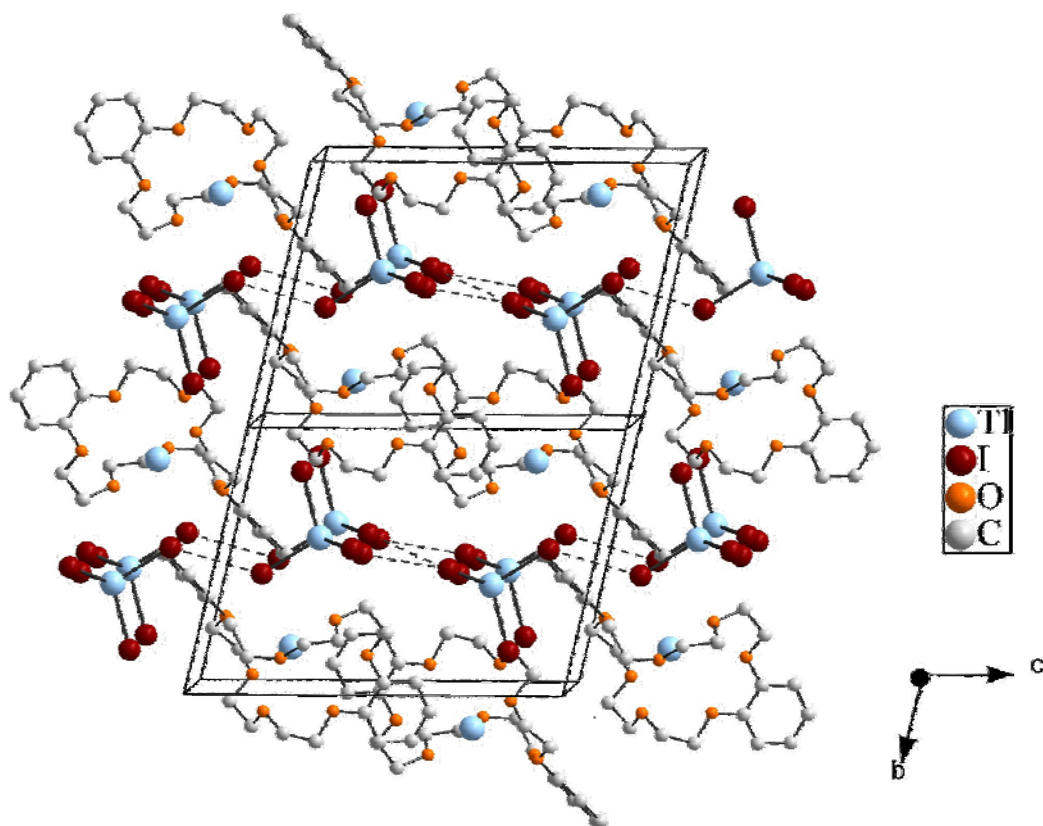


Abbildung 4. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{TlI}_4$ entlang $[100]$.

Das Tl^+ -Ion wird im komplexen Kation $[\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})]^+$ von acht Sauerstoffatomen im Abstand von 277,1(7) bis 315,5(6) koordiniert (s. Abb. 5 und Tab. 8).

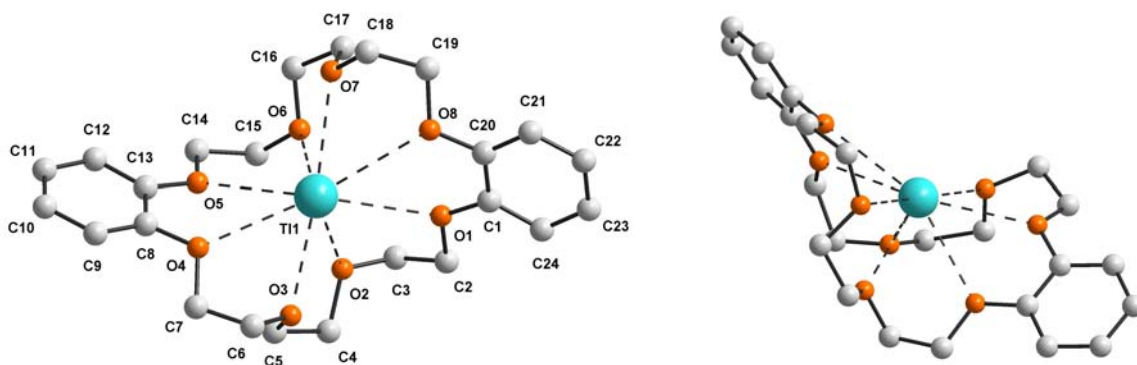


Abbildung 5. Thalliumkoordination durch Dibenzo-24-Krone-8 in zwei verschiedenen Ansichten.

Tabelle 8. Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° in Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄.

Atome	Abstand/Winkel	Atome	Abstand/Winkel
Tl2 O1	305,8(7)	I3 Tl1 I1	108,17(3)
Tl2 O2	277,1(7)	I2 Tl1 I1	108,76(2)
Tl2 O3	284(1)	I3 Tl1 I4	107,27(3)
Tl2 O4	307,6(8)	I2 Tl1 I4	107,13(3)
Tl2 O5	309,0(6)	I1 Tl1 I4	111,33(3)
Tl2 O6	280,34(7)	C1 O1 C2	118,6(7)
Tl2 O7	292,1(7)	C3 O2 C4	113,4(9)
Tl2 O8	315,5(6)	C3 O2 Tl02	114,9(6)
Tl1 I3	273,63(8)	C4 O2 Tl2	120,2(7)
Tl1 I2	275,18(7)	C5 O3 C6	119(1)
Tl1 I1	275,57(7)	C8 O4 C7	115,2(8)
Tl1 I4	275,67(8)	C13 O5 C14	117,5(8)
O1 C1	139(1)	C16 O6 C15	113,6(8)
O1 C2	145(1)	C17 O7 C18	117,9(8)
O2 C3	141(2)	C20 O8 C19	115,5(8)
O2 C4	148(1)	C20 C1 O1	117,2(7)
O3 C5	122(2)	C20 C1 C24	120,0(9)
O3 C6	151(2)	O1 C1 C24	122,8(8)
O4 C8	137(1)	O1 C2 C3	107,5(8)
O4 C7	144(1)	O2 C3 C2	114,0(8)
O5 C13	139(1)	O2 C4 C5	101,9(9)
O5 C14	143(1)	O3 C5 C4	111(1)
O6 C16	144(1)	C7 C6 O3	112(1)
O6 C15	144(1)	C6 C7 O4	109(1)
O7 C17	144(1)	O4 C8 C13	116,9(8)
O7 C18	145(1)	O4 C8 C9	122,7(8)
O8 C20	137(1)	C13 C8 C9	120(1)
O8 C19	145(1)	C10 C9 C8	119,7(9)
C1 C20	139(1)	C11 C10 C9	120(1)
C1 C24	140(1)	C10 C11 C12	121(1)
C2 C3	150(2)	C11 C12 C13	119(1)
C4 C5	167(2)	C8 C13 O5	116,0(8)
C6 C7	140(2)	C8 C13 C12	120,0(9)
C8 C13	138(1)	O5 C13 C12	124,0(8)
C8 C9	139(1)	O5 C14 C15	106,9(8)
C9 C10	138(2)	O6 C15 C14	113,3(9)
C10 C11	137(2)	O6 C16 C17	108,1(8)
C11 C12	139(2)	O7 C17 C16	105,9(7)
C12 C13	139(1)	O7 C18 C19	115(1)
C14 C15	149(2)	O8 C19 C18	108,0(9)
C16 C17	151(2)	C21 C20 O8	123,8(8)
C18 C19	146(2)	C21 C20 C1	121,2(9)
C20 C21	137(1)	O8 C20 C1	115,0(8)
C21 C22	141(2)	C20 C21 C22	118(1)
C22 C23	137(2)	C23 C22 C21	120(1)
C23 C24	138(2)	C22 C23 C24	120(1)
I3 Tl1 I12	114,22(2)	C23 C24 C1	119(1)

2.2.5 IR/Raman-spektroskopische Untersuchungen an *Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄*

Die Raman- und IR-Schwingungsspektren von *Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄* sind in den Abbn. 6 und 7 dargestellt. In den Abbn. 8 und 9 werden die IR/Raman-Spektren mit denen des reinen kristallinen Kronenethers Dibenzo-24-Krone-8 verglichen, wobei hier nur die IR-Spektren betrachtet werden und die Raman-Banden zur Identifizierung der Schwingungen dienen. Die Banden von 1381 bis 1310 cm⁻¹ der CH₂-Deformationsschwingungen werden in der Verbindung *Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄* nicht beobachtet. Ebenso erfährt die Bandengruppe von 960 cm⁻¹ bis 898 cm⁻¹, die den CH₂-Deformationsschwingungen zuzuordnen ist, eine leichte Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Die Bande bei 960 cm⁻¹ ist in der Thalliumverbindung nur noch als Schulter bei ca. 950 cm⁻¹ erkennbar. Eine Verschiebung der Banden der COC-Streckschwingungen im Bereich von 1106 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen aufgrund einer gelockerten C-O-Bindung durch ein koordiniertes Kation ist nicht zu beobachten, wohl aber eine größere Aufspaltung dieser Banden, wie in Abb.8 dargestellt. Dies weist auf eine niedrigere Symmetrie des Moleküls im Vergleich zum reinen Dibenzo-24-Krone-8 hin. Ein weiterer Unterschied zeigt sich im Fehlen der Banden für die COC-Deformationsschwingungen von 620 bis 559 cm⁻¹ in der Verbindung *Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄*.

Tabelle 9. Zuordnung der Schwingungsbanden im IR/Raman-Spektrum von Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄.

IR			Raman	
Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität
1592	w	C-C, ν (aromat.)	1594	s
1500	s	C-C, ν (aromat.)	-	-
1456	m	CH ₂ , δ	1460	m
-	-	CH ₂ , δ	1439	m
1285	w	CH ₂ , ω	1289	m, br
-	-	CH ₂ , ω	1265	m
1251	s	CH ₂ , ω	1250	m, sh
1202	m	ν_{as} (C _B -O-C)	1215	vw
-	-	δ , CH	1163	m
1137	m	ν , COC	1135	m
1125	m	ν_{as} , COC	-	-
1106	m	ν , COC	1106	vw
1049	m	δ , CH (aromat.)	1052	m
935	m	CH ₂ , ρ	-	-
913	w	CH ₂ , ρ	913	w
895	w	CH ₂ , ρ	-	-
824	w	CH ₂ , ρ	839	m
745	m	δ CH (aromat.)	748	m
151	m	Tl-I, ν_{as} ; δ_{as}	155	vs
-	-	Tl-I, δ_s	131	vs

Tabelle 10. Vergleich der Schwingungsbanden in den IR-Spektren von Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI₄ im Bereich von 2000 bis 500 cm⁻¹.

Tl(Dibenzo-24-Krone-8)TlI ₄			Dibenzo-24-Krone-8	
Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung	Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität
1592	w	C-C (aromat.)	1592	s
1500	s	C-C (aromat.)	1505	s
1456	m	CH ₂ , δ	1449	m
-	-	CH ₂ , δ	1381	w
-	-	-	1335	m
-	-	-	1310	w
1285	w	CH ₂ , ω	1289	m
1251	s	CH ₂ , ω	1257	vs
1202	m	C _B -O-C, ν_{as}	1225	s
1137	m	COC, ν	-	-
1125	m	COC, ν_{as}	1126	vs, sh
1106	m	COC, ν	1102	s
1049	m, sh	C _B -O-C, ν_s	1056	m
-	-	-	1033	m
-	-	-	960	m
935	m	CH ₂ , ρ	937	m
913	w	CH ₂ , ρ	920	m
895	w	CH ₂ , ρ	898	w
824	w	CH ₂ , ρ	824	m, br
745	m	C-C (aromat.)	777	m
-	-	-	739	s
-	-	-	728	s
-	-	COC, δ	620	w
-	-	COC, δ	597	w
-	-	COC, δ	559	w

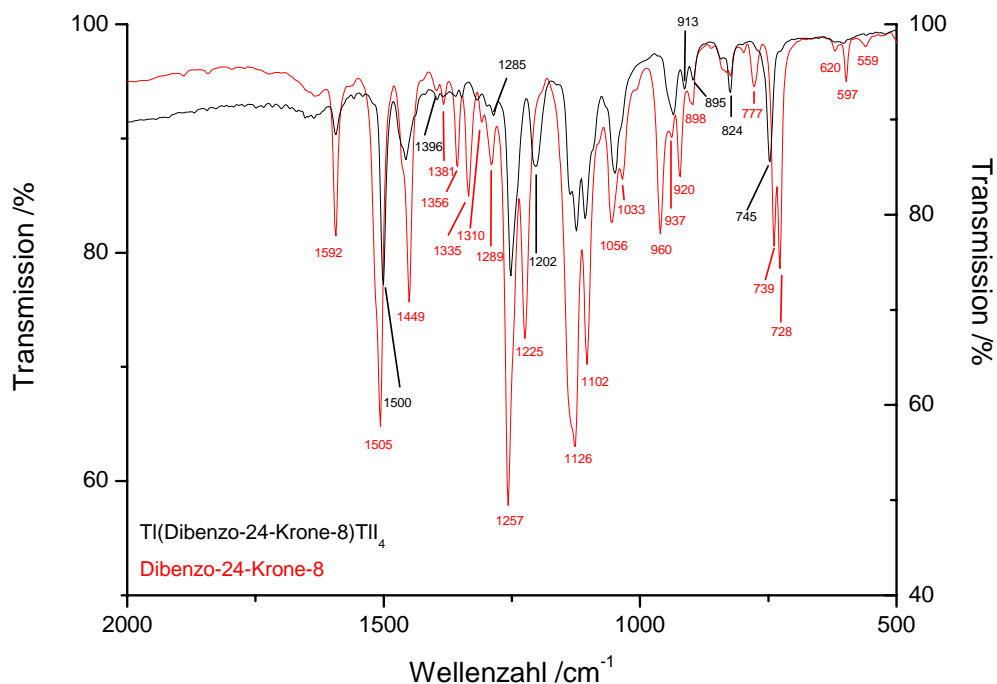


Abbildung 8. Vergleich der MIR-Spektren von Dibenzo-Krone-8 (rot) und von $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{Tl}_4$ (schwarz) im Wellenzahlenbereich von 2000 bis 500 cm^{-1} .

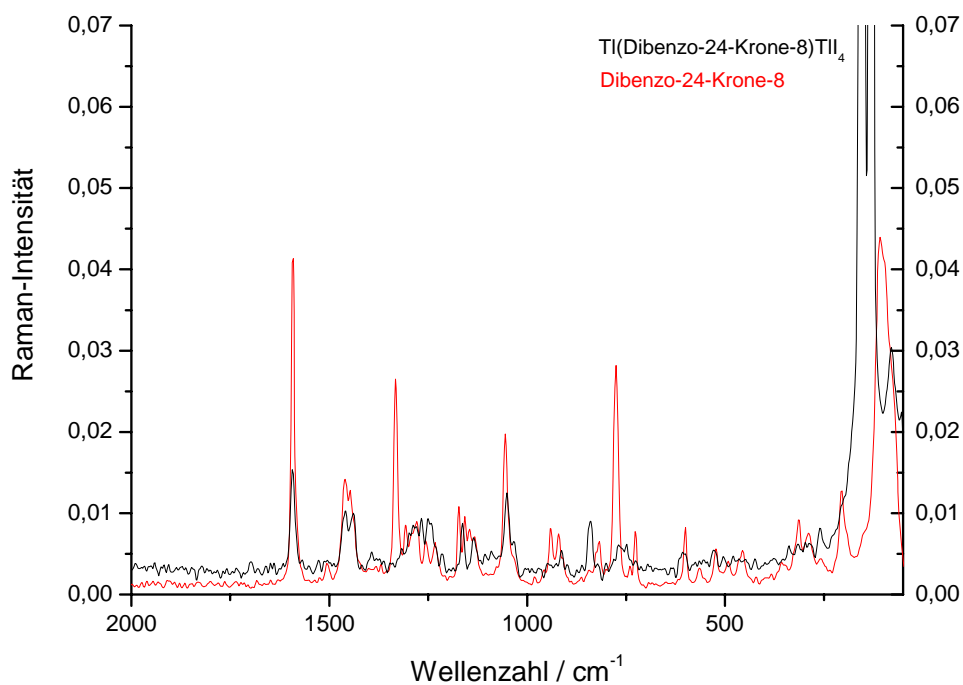


Abbildung 9. Vergleich der Raman-Spektren von $\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{Tl}_4$ (schwarz) und Dibenzo-24-Krone-8 (rot) im Bereich von 2000 bis 20 cm^{-1} .

2.3 Tl(Kryptofix 5)TlI₄

2.3.1 Herstellung

0,033 g ($9,96 \cdot 10^{-5}$ mol) TlI wurden mit 0,025 g ($9,85 \cdot 10^{-5}$ mol) Iod bei Anwesenheit von 0,089 g ($1,86 \cdot 10^{-4}$ mol) Kryptofix 5 in 20 ml in Ethanol zum Sieden erhitzt bis sich der Bodensatz aufgelöst hatte und sich die anfangs gebildete tiefrote Lösung orange färbte. Das Reaktionsgefäß wurde mit perforiertem Parafilm abgedeckt. Nach 10 Tagen bildeten sich leuchtend orange nadelförmige Kristalle mit einer Ausbeute bzgl. Thallium von ca 40 %.

2.3.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 11. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Tl(Kryptofix 5)TlI₄.

Verbindung	Tl(Kryptofix 5)TlI ₄
Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ I ₄ N ₂ O ₅ Tl ₂
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
<i>a</i> /pm	7,9028(10)
<i>b</i> /pm	22,330(2)
<i>c</i> /pm	20,608(2)
β /°	108,636(9)
Zellvolumen /Å ³	3446,0(6)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2335
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	1364,895
berechnete Dichte /(g cm ⁻³)	2,576
Kristallabmessungen /mm	0,2 x 0,02 x 0,1
Temperatur /K	75 K
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /cm ⁻¹	129,57
Extinktionskoeffizient	-
Wichtung <i>a</i> / <i>b</i>	0,04660/0,00000
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,1333/0,2316
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Messbereich /°	2,8 bis 54,8
(<i>hkl</i>)-Messbereich	(-10,-27,-26) bis (9,28,26)
Reflexe gemessen	29455
unabhängig	7652
beobachtet [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4420
<i>R</i> _{int}	0,0741
Anzahl Parameter	379
<i>R</i> ₁	0,0425
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0927
<i>wR</i> ₂	0,1016
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1146
<i>S</i>	0,906
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	1,114/ -1,902

Tabelle 12. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}/(10^{-4} \text{ pm}^2)$ von Tl(Kryptofix 5)TlI₄.

Atom	Wyckhofflage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	4e	0,19318(6)	-0,034581(19)	-0,15804(2)	0,0454(1)
Tl2	4e	0,53900(6)	-0,286905(19)	-0,43473(2)	0,048(1)
I1	4e	0,6497(1)	-0,22053(4)	-0,52714(4)	0,0573(2)
I2	4e	0,2006(1)	-0,25524(4)	-0,43630(5)	0,0610(2)
I3	4e	0,5331(1)	-0,40747(3)	-0,46826(4)	0,0549(2)
I4	4e	0,7889(1)	-0,26258(4)	-0,30908(4)	0,0641(2)
O1	4e	0,031(1)	-0,4354(4)	-0,2776(4)	0,056(2)
O21	4e	0,058(2)	-0,4792(8)	-0,4008(8)	0,064(5)
O22	4e	0,147(6)	-0,492(1)	-0,366(2)	0,050(7)
O3	4e	-0,060(2)	-0,1064(5)	-0,1202(7)	0,093(3)
O4	4e	0,161(1)	-0,1678(3)	-0,1840(4)	0,053(2)
O5	4e	0,391(1)	-0,1027(3)	-0,2387(4)	0,049(2)
N1	4e	0,027(1)	-0,5364(4)	-0,2074(4)	0,042(2)
N2	4e	0,369(1)	0,0172(4)	-0,2453(4)	0,044(2)
C1	4e	0,025(2)	-0,5861(5)	-0,1724(6)	0,053(3)
C2	4e	0,058(2)	-0,5868(6)	-0,1007(7)	0,060(3)
C3	4e	0,091(2)	-0,5345(6)	-0,0659(6)	0,053(3)
C4	4e	0,097(1)	-0,4793(5)	-0,1001(5)	0,046(3)
C5	4e	0,065(1)	-0,4834(5)	-0,1720(5)	0,039(2)
C6	4e	0,141(2)	-0,4242(6)	-0,0651(6)	0,055(3)
C7	4e	0,153(2)	-0,3738(5)	-0,1033(7)	0,059(3)
C8	4e	0,117(2)	-0,3769(5)	-0,1745(6)	0,051(3)
C9	4e	0,073(2)	-0,4293(5)	-0,2069(6)	0,048(3)
C10	4e	0,133(2)	-0,4014(6)	-0,3116(7)	0,062(3)
C111	4e	0,106(3)	-0,4238(8)	-0,3807(9)	0,096(7)
C121	4e	-0,226(5)	-0,019(3)	-0,126(3)	0,088(14)
C122	4e	-0,162(5)	-0,021(1)	-0,071(2)	0,089(9)
C121	4e	-0,226(5)	-0,019(3)	-0,126(3)	0,09(1)
C13	4e	-0,194(2)	-0,0805(9)	-0,101(1)	0,099(6)
C14	4e	-0,074(2)	-0,1691(7)	-0,1356(8)	0,077(4)
C15	4e	0,107(2)	-0,1923(6)	-0,1297(7)	0,074(4)
C16	4e	0,338(2)	-0,1873(5)	-0,1781(7)	0,058(3)
C17	4e	0,384(2)	-0,1680(5)	-0,2402(7)	0,058(3)
C18	4e	0,421(1)	-0,0757(5)	-0,2934(6)	0,043(2)
C19	4e	0,466(2)	-0,1075(5)	-0,3437(6)	0,054(3)
C20	4e	0,493(2)	-0,0768(8)	-0,3997(7)	0,067(4)
C21	4e	0,480(2)	-0,0151(8)	-0,4049(7)	0,069(4)

Tabelle 12. (Forts.) Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij}/(10^{-4} \text{ pm}^2)$ von $\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)\text{TlI}_4$.

Atom	Wyckhofflage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C22	4e	0,435(1)	0,0173(5)	-0,3535(6)	0,050(3)
C23	4e	0,408(1)	-0,0126(5)	-0,2971(5)	0,040(2)
C24	4e	0,415(2)	0,0804(6)	-0,3566(7)	0,060(3)
C25	4e	0,376(2)	0,1100(5)	-0,3045(7)	0,058(3)
C26	4e	0,355(2)	0,0771(5)	-0,2497(6)	0,050(3)

2.3.3 Kristallstruktur

$\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)\text{TlI}_4$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In der Kristallstruktur liegen $[\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)]^+$ -Kationen neben Tetraiodothallat(III)-Anionen vor. Wie die Tl-I-Abstände und I-Tl-I-Bindungswinkel in Tab. 13 zeigen, weicht die Form des TlI_4^- -Anions von der idealen Tetraedergestalt ab. Der kürzeste I-I-Abstände zwischen zwei TlI_4^- -Einheiten beträgt 422,51(6) pm. Wenn man schwache Wechselwirkungen zwischen diesen Einheiten annimmt, ergibt sich eine kettenförmige Anordnung entlang [100]. Der kürzeste Abstand zwischen diesen Ketten ist 431,56(4), was knapp oberhalb des I-I-Van-der-Waals-Abstandes von 430 [13] pm liegt. Die aromatischen Ringsysteme sind entlang [100] übereinandergestapelt, wobei sie in einem Winkel von 22° gegeneinander verkippt sind. Der kürzeste Abstand eines Atoms eines aromatischen System zum darüberliegenden Ringsystem aus dem selben Kronenethermolekül beträgt 298,02 pm, derjenige zu dem nächsten Kronenethermolekül 333,32 pm.

Wie Abb. 11 zeigt, wird das Thallium-Kation in der komplexen Einheit $[\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)]^+$ von fünf Sauerstoffatomen im Abstand von 286(1) bis 303,1(1) pm und von zwei Stickstoffatomen mit Abständen von 276,2(8) und 284,3(8) koordiniert (s. Tab. 13).

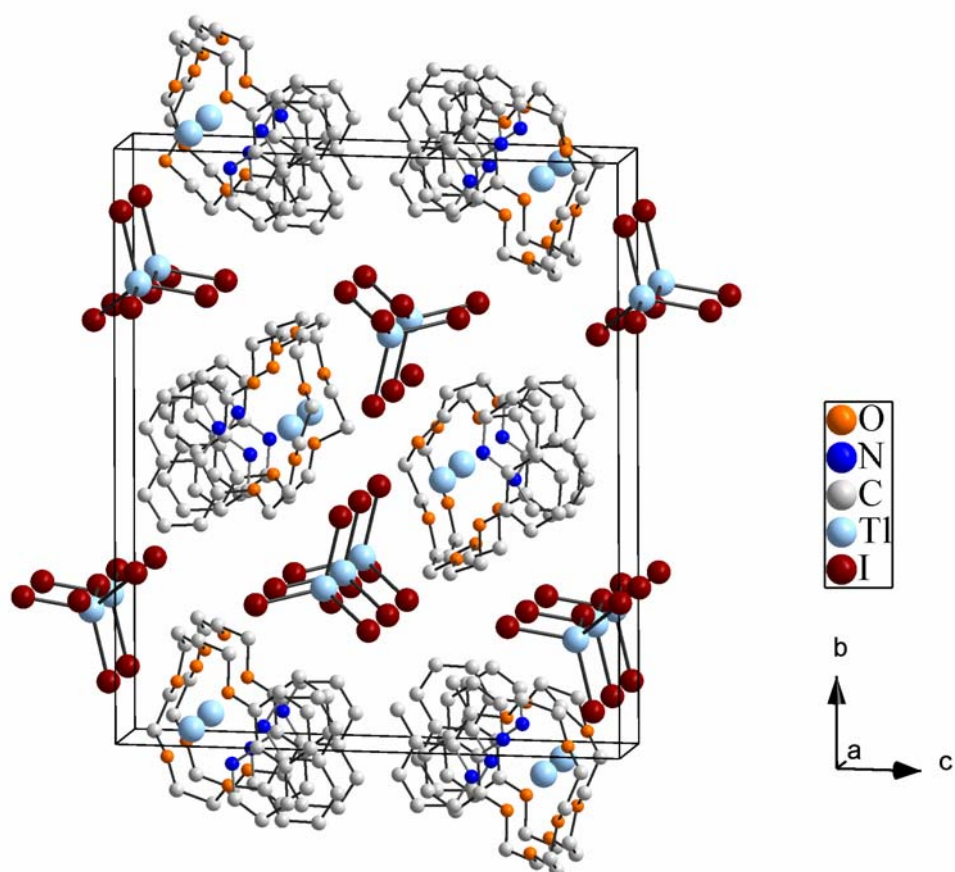


Abbildung 10. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)\text{TlI}_4$ entlang $[100]$.

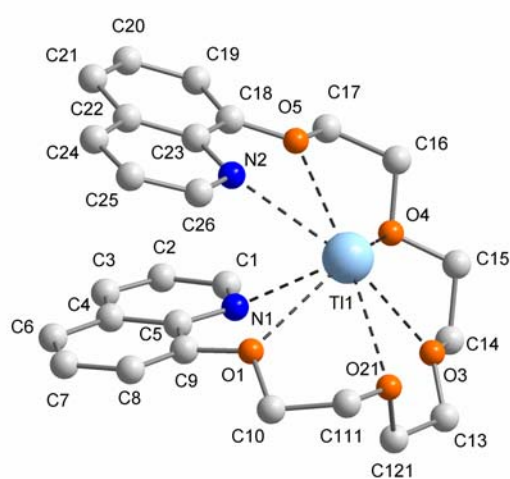


Abbildung 11. Tl-Koordination in $\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)\text{TlI}_4$.

Tabelle 13. Ausgewählte Atomabstände /pm und Bindungswinkel /° in Tl(Kryptofix 5)TlI₄.

Atome	Abstand/Winkel	Atome	Abstand/Winkel
Tl2 I2	275,7(1)	O4 C16 C17	109,5(9)
Tl2 I4	276,3(1)	O5 C18 C19	123(1)
Tl2 I1	276,6(1)	O5 C18 C23	117,1(9)
Tl2 I3	277,62(9)	C23C19 C18	120(1)
Tl1 O1	288,0(7)	C18 C19 C20	120(1)
Tl1 O2	296(1)	C21 C20 C19	121(1)
Tl1 O3	286(1)	C20 C21 C22	119(1)
Tl1 O4	301,7(7)	O5 C17 C16	107(1)
Tl1 O5	303,1(1)	C23 C22 C24	118(1)
Tl1 N1	284,3(8)	C23 C22 C21	121(1)
Tl1 N2	276,2(8)	C24 C22 C21	122(1)
O1 C9	134(1)	N2 C23 C18	118(1)
O1 C10	145(1)	N2 C23 C22	123(1)
O3 C13	137(2)	C18 C23 C22	119(1)
O3 C14	143(2)	C25 C24 C22	119(1)
O4 C15	143(2)	C24 C25 C26	119(1)
O4 C16	143(2)	N2 C26 C25	123(1)
O5 C18	136(1)	C13 C122 O21	117(2)
O5 C17	146(1)	C13 C122 O22	95(3)
N1 C1	133(1)	O22 C121 C122	95(5)
N1 C5	137(1)	O22 C121 C13	129(5)
C26 N2	134(1)	C13 C121 O21	112(3)
N2 C23	138(1)	C9 O1 C10	118,0(9)
C13 C122	146(4)	C1 N1 C5	118(1)
C13 C121	147(6)	C1 N1 Tl1	116,4(7)
C14 C15	149(2)	C5 N1 Tl1	118,7(6)
C16 C17	150(2)	N1 C1 C2	123(1)
C18 C19	139(1)	C3 C2 C1	119(1)
C18 C23	141(1)	C2 C3 C4	121(1)
C19 C20	142(2)	C6 C4 C5	121(1)
C20 C21	138(2)	C6 C4 C3	123(1)
C21 C22	142(2)	C3 C5 C4	116(1)
C22 C23	141(2)	N1 C5 C9	120(1)
C22 C24	142(2)	N1 C5 C4	123(1)
C24 C25	139(2)	C9 C5 C4	117(1)
C25 C26	140(2)	C7 C6 C4	118(1)
C122 C121	108(5)	C6 C7 C8	122(1)
C122 O21	147(3)	C9 C8 C7	120(1)
C122 O22	148(5)	C8 C9 O1	123(1)
C121 O22	92(4)	C8 C9 C5	123(1)
C121 O21	154(5)	O1 C9 C5	114,3(9)
C1 C2	142(2)	C112 C10 O1	90(1)
C2 C3	135(2)	O1 C10 C111	111(1)
C3 C4	143(2)	O21 C111 C10	124(2)
C4 C6	141(2)	C10 C111 O22	101(2)
C4 C5	1421(1)	C111 C112 O21	97(9)
C5 C9	142(2)	C111 C112 O22	119(6)
C6 C7	139(2)	C111 C112 C10	89(6)
C7 C8	141(2)	O21 C112 C10	175(5)
C8 C9	134(2)	I2 Tl2 I4	111,15(3)
C10 C112	135(7)	I2 Tl2 I1	111,93(3)
C10 C111	146(2)	I4 Tl2 I1	104,56(3)
C111 C112	59(6)	I2 Tl2 I3	107,86(3)
C111 O21	132(2)	I4 Tl2 I3	111,97(3)
C111 O22	156(4)	I1 Tl2 I3	109,40(3)
C112 O21	111(7)	O22 O21 C112	72(9)

Tabelle 14. (Forts.) Ausgewählte Atomabstände /pm und Bindungswinkel /° in Tl(Kryptofix 5)TlI₄.

Atome	Abstand/Winkel	Atome	Abstand/Winkel
C112 O22	119(9)	O22 O21 C111	88(3)
O21 O22	087(4)	O22 O21 C122	74(3)
O21 C122	147(3)	C112 O21 C122	134(7)
O21 C121	154(5)	C111 O21 C122	125(2)
O22 C121	92(4)	C112 O21 C121	100(9)
O22 C122	148(5)	C111 O21 C121	107(3)
C13 O3 C14	118(1)	C122 O21 C121	42(2)
C15 O4 C16	110(1)	O21 O22 C121	118(5)
C18 O5 C17	116,2(9)	C121 O22 C112	153(6)
C26 N2 C23	117(1)	O21 O22 C122	72(3)
O3 C13 C122	117(2)	C112 O22 C122	126(6)
O3 C13 C121	111(2)	C111C121 O22	135(4)
O3 C14 C15	108(1)	C122 O22C111	109(3)
O4 C15 C14	109(1)		

2.4 Tl(Kryptofix 222)TlI₄

2.4.1 Herstellung

0,033 g ($9,96 \cdot 10^{-5}$ mol) TlI wurden mit 0,034 g ($9,03 \cdot 10^{-5}$ mol) Kryptofix 222 und 0,054 g ($2,13 \cdot 10^{-4}$ mol) I₂ in ein Becherglas eingewogen und in 20 ml DMSO auf ca. 120 °C erhitzt bis sich der Bodensatz aufgelöst hatte und eine tiefrote Lösung entstand. Nach ca. 2 Wochen hatten sich wenige rotorange plättchenförmige Kristalle in der Mutterlösung gebildet.

2.4.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 15. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von [Tl(Kryptofix 222)]TlI₄.

Verbindung	[Tl(Kryptofix222)]TlI ₄
Summenformel	C ₄₀ H ₈ N ₂ O ₆ I ₄ Tl ₂
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> $\bar{3}$ (Nr. 148)
<i>a</i> /pm	1211,93(9)
<i>b</i> /pm	1211,93(9)
<i>c</i> /pm	3689,20(43)
γ /°	120
Zellvolumen /Å ³	4692,7(7)
<i>Z</i>	6
<i>F</i> (000)	5640
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	1601,458
berechnete Dichte /(g cm ⁻³)	4,476
Kristallabmessungen /mm	0,08 x 0,07 x 0,06
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /cm ⁻¹	237,73
Extinktionskoeffizient	0,000426

Tabelle 15. (Forts.) Kristallographische Angaben zu Einkristallstrukturanalyse von [Tl(Kryptofix 222)]TlI₄.

Wichtung a/b	0,070600/10,596200
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,1774,/0,5868
Scan-Methode	ω -Scan
2θ -Messbereich /°	3,3 bis 54,8
(hkl)-Messbereich	(-15,-15,-47) bis (14,15,47)
Reflexe gemessen	15630
unabhängig	2351
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	1848
R_{int}	0,0605
Anzahl Parameter	98
R_1	0,0403
R_1 (alle Daten)	0,0530
wR_2	0,1053
wR_2 (alle Daten)	0,1146
S	1,069
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	1,718,-1,139

Tabelle 16. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter /pm² für [Tl(Kryptofix222)]TlI₄.

Atom	Wyckhofflage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	6c	1	0,0000	0,0000	0,1296(2)	0,0449(2)
Tl2	6c	1	0,0000	0,0000	0,34614(2)	0,0363(2)
I1	6c	1	0,0000	0,0000	0,05393(3)	0,0464(3)
I2	18f	1	0,19613(7)	0,23177(6)	0,15335(2)	0,0630(3)
O1	18f	1	-0,0486(6)	0,1788(5)	0,3098(2)	0,052(2)
O2	18f	1	0,2049(6)	-0,0166(6)	0,3845(2)	0,052(2)
N1	6c	1	0,0000	0,0000	0,2665(4)	0,064(4)
N2	6c	1	0,0000	0,0000	0,4272(4)	0,063(4)
C1	18f	1	-0,070(1)	-0,133(1)	0,2536(3)	0,073(3)
C2	18f	1	-0,017(1)	0,198(1)	0,2718(4)	0,071(3)
C3	18f	1	-0,012(1)	0,2950(9)	0,3268(4)	0,067(3)
C4	18f	1	0,3242(8)	0,052(1)	0,3659(4)	0,065(3)
C5	18f	1	0,218(1)	0,026(1)	0,4218(3)	0,073(3)
C6	18f	1	0,088(2)	-0,042(2)	0,4401(3)	0,087(4)

Tabelle 17. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij} / (10^{-4} \text{ pm}^2)$ von $[\text{Tl}(\text{Kryptofix222})]\text{TlI}_4$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
TL1	0,0472(2)	0,0472(2)	0,0405(4)	0,000	0,000	0,0236(1)
TI2	0,0356(2)	0,0356(2)	0,0377(3)	0,000	0,000	0,0178(1)
I1	0,0498(3)	0,0498(3)	0,0398(6)	0,000	0,000	0,0249(2)
I2	0,0682(4)	0,0502(4)	0,0491(4)	0,0046(3)	-0,0117(3)	0,0135(3)
O1	0,061(4)	0,034(3)	0,060(4)	-0,001(3)	-0,019(3)	0,024(3)
O2	0,038(3)	0,050(3)	0,060(4)	0,007(3)	-0,009(3)	0,016(3)
N1	0,083(7)	0,083(7)	0,026(7)	0,000	0,000	0,042(3)
N2	0,075(6)	0,075(6)	0,039(9)	0,000	0,000	0,037(3)
C1	0,089(8)	0,085(8)	0,038(6)	-0,025(6)	0,000(5)	0,040(7)
C2	0,091(8)	0,060(6)	0,064(8)	0,019(6)	-0,010(6)	0,040(6)
C3	0,071(6)	0,043(5)	0,10(1)	-0,004(5)	-0,034(7)	0,037(5)
C4	0,031(4)	0,050(5)	0,11(1)	0,022(6)	-0,015(5)	0,014(4)
C5	0,078(7)	0,088(8)	0,056(7)	-0,016(6)	-0,039(6)	0,043(7)
C6	0,10(1)	0,12(1)	0,037(6)	0,016(7)	-0,008(6)	0,053(9)

2.4.3 Kristallstruktur

$\text{Tl}(\text{Kryptofix 222})\text{TlI}_4$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr.148). In der Kristallstruktur liegen $[\text{Tl}(\text{Kryptofix 222})]^+$ -Kationen neben Tetraiodothallat(III)-Anionen vor. Die Anionen und Kationen sind in der Struktur weitgehend voneinander getrennt (s. Abb. 12). Wie die Tl-I-Abstände und I-Tl-I-Bindungswinkel in Tab. 18 zeigen, weicht die Form des TlI_4^- -Anions von der idealen Tetraedergestalt ab. Die intermolekularen I-I-Abstände liegen mit 397,9(4) pm unterhalb des Van-der-Waals-Abstandes, weshalb eine schwache I-I-Wechselwirkung entlang der gestrichelten Linie in Abb. 12 angenommen werden kann.

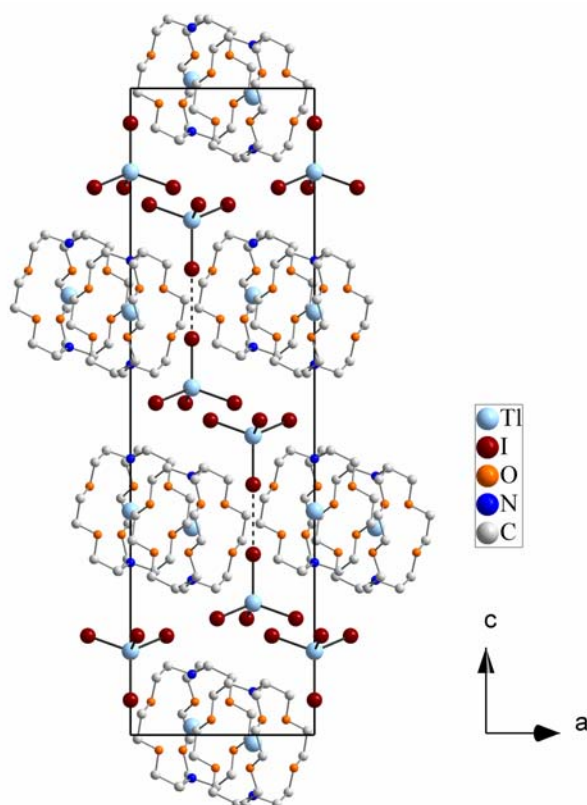


Abbildung 12. Projektion der Kristallstruktur von Tl(Kryptofix 222)TlI₄ entlang [010].

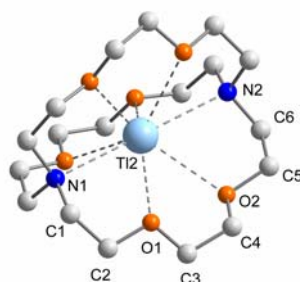


Abbildung 13. Tl-Koordination in Tl(Kryptofix 222)TlI₄.

Tabelle 18. Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° in [Tl(Kryptofix222)]TlI₄.

Atome	Abstand/Winkel	Atome	Abstand/Winkel
Tl1 I2	276,24(7)	C5 C6	153(2)
Tl1 I1	279,1(1)	I2 Tl1 I2	110,43(2)
Tl2 N2	294 (1)	I2 Tl1 I1	108,50(2)
Tl2 N1	299(1)	C3 O1 C2	110,4(8)
Tl2 O1	284,8(6)	C4 O2 C5	110,4(9)
Tl2 O2	295,1(6)	C1 N1 C1	110,1(7)
O1C3	140(1)	C6 N2 C6	110,0(8)
O1C2	144(2)	N1 C1 C2	114,1(9)
O2 C4	143(1)	O1 C2 C1	109,3(8)
O2 C5	145(2)	O1 C3 C4	109,7(8)
N1 C1	148(1)	O2 C4 C3	109,8(8)
N2 C6	147(2)	O2 C5 C6	109,0(9)
C1 C2	152(2)	N2 C6 C5	114(1)
C4 C3	150(2)		

2.5 $[A(18\text{-Krone-6})_2]TlI_4 \cdot 2 H_2O$ mit $A = Tl, NH_4/NH_3, H_3O/H_2O$

2.5.1 Herstellung

2.5.1.1 $[Tl(18\text{-Krone-6})_2]TlI_4 \cdot 2 H_2O$

0,0331 g ($1,00 \cdot 10^{-4}$ mol) TII wurden mit 0,0528 g ($2,00 \cdot 10^{-4}$ mol) 18-Krone-6 und 0,0381 g ($1,50 \cdot 10^{-4}$ mol) Iod in ein Becherglas eingewogen und bei Anwesenheit von 0,001 g ($5,25 \cdot 10^{-6}$ mol) CuI in 20 ml Acetonitril zum Sieden erhitzt, bis sich der Bodensatz aufgelöst hatte und eine tiefrote Lösung entstand. Nach einigen Tagen bildeten sich rubinrote, sechseckige Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen (Ausbeute bzgl. Thallium ca. 70 %)

2.5.1.2 $[(NH_4/NH_3)(18\text{-Krone-6})_2]TlI_4 \cdot 2 H_2O$

0,0186 g ($5,61 \cdot 10^{-5}$ mol) TII und 0,0075 g ($5,17 \cdot 10^{-4}$ mol) Ammoniumiodid wurden mit 0,0559 g ($2,114 \cdot 10^{-4}$ mol) 18-Krone-6 und 0,0381 g ($1,50 \cdot 10^{-4}$ mol) I_2 in ein Becherglas eingewogen und bei Anwesenheit von 0,001 g ($5,3 \cdot 10^{-4}$ mol) CuI in 20 ml Acetonitril zum Sieden erhitzt, bis sich der Bodensatz aufgelöst hatte und eine tiefrote Lösung entstand. Nach einigen Tagen bildeten sich rubinrote Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen (Ausbeute bzgl. Thallium ca. 70%).

2.5.1.3 $[(H_3O/H_2O)18\text{-Krone-6})_2]TlI_4 \cdot 2 H_2O$

0,0331 g ($1,00 \cdot 10^{-4}$ mol) TII, 0,0528 g ($2,00 \cdot 10^{-4}$ mol) 18-Krone-6 und 0,001 g ($1,50 \cdot 10^{-4}$ mol) Cu(I)iodid wurden in einem Becherglas mit 20 ml Acetonitril und danach mit 1 Tropfen Iodwasserstoffsäure versetzt. Nach Zugabe von 0,0381 g ($5,25 \cdot 10^{-6}$ mol) I_2 wird bis zum Siedepunkt erhitzt, bis sich der Bodensatz auflöste und eine tiefrote Lösung entstand. Nach einigen Tagen bildeten sich rubinrote, sechseckige Kristalle mit einem maximalen Durchmesser von bis zu 0,3 cm mit gut ausgebildeten Flächen. Wurden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt, zersetzen sich diese unter Braunfärbung (Ausbeute bzgl. Thallium ca. 70 %)

2.5.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

2.5.2.1 [Tl(18-Krone-6)₂][TlI₄·2 H₂O

Tabelle 19. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von [Tl(18-Krone-6)₂][TlI₄·2 H₂O].

Verbindung	[Tl(18-Krone-6) ₂][TlI ₄ ·2 H ₂ O
Summenformel	C ₂₄ H ₅₂ O ₁₄ I ₄ Tl ₂
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Fd</i> $\bar{3}$
Gitterkonstante (IPDS): <i>a</i> /pm	21,228(1)
Gitterkonstante (Pulver): <i>a</i> /pm	21,312(7)
Indizierte Linien	31
FOM	19,7
Zellvolumen /Å ³	9566,1
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	5296
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	1481,046
berechnete Dichte /(g cm ⁻³)	2,007 g/cm ³
Kristallabmessungen /mm	0,03 x 0,02 x 0,04
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /cm ⁻¹	93,51
Extinktionskoeffizient	0,000316
Wichtung <i>a/b</i>	0,053400/294,090302
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,1575/0,3244
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Messbereich /°	3,3 bis 54,5
(<i>hkl</i>)-Messbereich	(-27,-27,-27) bis (27,27,26)
Reflexe gemessen	35523
unabhängig	912
beobachtet [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	860
<i>R</i> _{int}	0,0626
Anzahl Parameter	42
<i>R</i> ₁	0,0383
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0403
<i>wR</i> ₂	0,1015
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1027
<i>S</i>	1,046
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	1,282/-1,034

Tabelle 20. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter /pm² für [Tl(18-Krone-6)₂][TlI₄·2 H₂O].

Atom	Wyckhofflage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq}	Atom
Tl1	8a	1	0,1250	0,1250	0,1250	0,0258(3)
Tl2	32e	0,25	-0,03659(6)	0,46341(6)	-0,03659(6)	0,0410(5)
I1	32e	1	0,20003(2)	0,20003(2)	0,04998(2)	0,0365(3)
OW1	32e	0,25	-0,057(2)	0,443(12)	-0,057(2)	0,08(1)
OW2	32e	0,25	-0,065(2)	0,315(2)	-0,065(2)	0,08(1)
O1	96g	1	-0,0306(2)	0,5984(2)	-0,0842(3)	0,0461(12)
C1	96g	1	0,1187(4)	0,4782(4)	-0,1213(4)	0,051(2)
C2	96g	1	0,0546(4)	0,5654(4)	-0,1484(4)	0,052(2)

Tabelle 21. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij} / (10^{-4} \text{ pm}^2)$ von $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0258(3)	0,0258(3)	0,0258(3)	0,000	0,000	0,000
Tl2	0,0410(5)	0,0410(5)	0,0410(5)	0,0039(5)	0,0039(5)	0,0039(5)
I1	0,0365(3)	0,0365(3)	0,0365(3)	0,0060(1)	0,0060(1)	-0,0060(1)
O1	0,045(3)	0,042(3)	0,052(3)	0,011(2)	0,012(2)	0,007(2)
OW1	0,08(1)	0,08(1)	0,08(1)	-0,01(2)	-0,01(2)	-0,01(2)
OW1	0,08(1)	0,08(1)	0,08(1)	-0,01(2)	-0,01(2)	-0,01(2)
C1	0,057(5)	0,050(4)	0,045(4)	0,010(3)	0,018(3)	0,017(4)
C2	0,056(5)	0,056(5)	0,043(4)	0,018(3)	0,014(3)	0,014(4)

Tabelle 22. Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° in $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4$.

Atome	Abstand/Winkel	Atome	Abstand/Winkel
Tl1 I2	275,85(7)	C1 O1	141,9(9)
Tl1 O1	303,9(9)	C1 C2	151,4(11)
Tl1 O1	321,2(2)	I1 Tl1 I1	109,5
Tl2 OW1	75(6)	C1 O1 C2	112,0(6)
O1 C1	141,9(9)	O1 C1 C2	107,8(6)
O1 C2	143,7(9)	O1 C2 C1	107,2(6)

2.5.2.2 $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 23. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Verbindung	$[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{I}_4\text{Tl}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fd\bar{3}$
Gitterkonstanten (IPDS): a/pm	21,231(2)
Gitterkonstanten (Pulver): a/pm	21,336(4)
Indizierte Linien	31
FOM	19,7
Zellvolumen / \AA^3	9569(1)
Z	8
$F(000)$	4376
$M/(\text{g mol}^{-1})$	1156,48
berechnete Dichte /(g cm^{-3})	1,694 g/cm^3
Kristallabmessungen /mm	0,08 x 0,07 x 0,06
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	59,96
Extinktionskoeffizient	0,000155
Wichtung a/b	0,062800/62,804600
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,2431/0,4843
Scan-Methode	ω -Scan
2θ -Messbereich /°	3,3 bis 54,5
(hkl) -Messbereich	(-27,-27,-26) bis (27,27,27)

Tabelle 24. (Forts.) Kristallographische Angaben zu Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4$.

Reflexe gemessen	26435
unabhängig	912
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	772
R_{int}	0,0496
Anzahl Parameter	42
R_1	0,0365
R_1 (alle Daten)	0,0435
wR_2	0,0979
wR_2 (alle Daten)	0,1006
S	1,100
Restelektronendichte $/(e\text{\AA}^{-3})$ max./min.	1,052/ -0,885

Tabelle 25. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $/\text{pm}^2$ für $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atom	Wyckhofflage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	8b	1	0,6250	0,1250	0,1250	0,0270(2)
I1	32e	1	0,70004(2)	0,20004(2)	0,049957(17)	0,0371(3)
O1	96g	1	0,7195(2)	0,4016(2)	0,1655(2)	0,048(1)
N1	32e	0,5	0,4625(6)	0,4625(6)	-0,0375(6)	0,028(4)
C1	96g	1	0,8811(4)	0,2282(4)	0,1288(4)	0,055(2)
C2	96g	1	0,6951(4)	0,0648(4)	-0,1012(4)	0,053(2)
OW1	32e	0,25	0,4449(8)	0,4449(8)	-0,0551(8)	0,05(1)
OW2	32e	0,25	0,435(1)	0,315(1)	-0,065(1)	0,10(2)

Tabelle 26. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij} / (10^{-4} \text{pm}^2)$ von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0270(2)	0,0270(2)	0,0270(2)	0,000	0,000	0,000
I1	0,0371(3)	0,0371(3)	0,0371(3)	0,0059(1)	0,0059(1)	-0,0059(1)
O1	0,049(3)	0,044(2)	0,050(3)	-0,012(2)	0,014(2)	-0,011(2)
N1	0,028(4)	0,028(4)	0,028(4)	0,006(5)	0,006(5)	0,006(5)
C1	0,060(4)	0,055(4)	0,050(4)	0,015(4)	-0,019(3)	-0,016(4)
C2	0,056(4)	0,058(4)	0,046(4)	-0,019(3)	0,015(3)	-0,021(4)
OW1	0,05(1)	0,051(13)	0,051(13)	-0,025(9)	-0,025(9)	-0,025(9)
OW2	0,01(2)	0,01(2)	0,01(2)	0,04(1)	-0,04(1)	0,04(1)

Tabelle 27. Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° in $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Atome	Abstand/Winkel	Atome	Abstand/Winkel
Tl1 I2	275,95(7)	I2 Tl1 I2	109,5
O1 C1	141,6(9)	C1 O1 C2	111,6(5)
O1 C2	143,9(8)	O1 C1 C2	107,9(6)
N1 OW1	65(3)	O1 C2 C1	106,8(6)
C1 C2	153(1)		

2.5.1.3 $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 28. Kristallographische Angaben zu Einkristallstrukturanalyse von $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Verbindung	$[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{57}\text{O}_{16}\text{I}_4\text{Tl}$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fd\bar{3}$
Gitterkonstante (IPDS): a/pm	21,379(2)
Gitterkonstante (Pulver): a/pm	21,365(5)
Indizierte Linien:	39
FOM	37,3
Zellvolumen /Å ³	9771,5(14)
Z	8
$F(000)$	7224
$M/(\text{g mol}^{-1})$	1313,701
berechnete Dichte /(g cm^{-3})	2,605
Kristallabmessungen /mm	0,1 x 0,07 x 0,09
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	88,16
Extinktionskoeffizient	0,000113
Wichtung a/b	0,05801/0,71243
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,2064/0,3401
Scan-Methode	ω -Scan
2θ -Messbereich /°	5,4 bis 56,2
(hkl) -Messbereich	(-28,-28,-28) bis (28,28,28)
Reflexe gemessen	28467
unabhängig	1011
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	648
R_{int}	0,1579
Anzahl Parameter	37
R_1	0,0561
R_1 (alle Daten)	0,0999
wR_2	0,1264
wR_2 (alle Daten)	0,1437
S	1,025
Restelektronendichte /($\text{e}\text{\AA}^{-3}$) max./min.	0,949/-0,970

Tabelle 29. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter /pm²
für [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)₂][TiI₄·2H₂O].

Atom	Wyckhofflage	Besetzung	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Ti1	8b	1	0,5000	0,0000	0,0000	0,0380(4)
I1	32e	1	0,42541(3)	-0,07459(3)	0,07459(3)	0,0600(4)
O1	96g	1	0,5406(4)	-0,2770(4)	0,0942(4)	0,083(3)
OW1	32e	1	0,5863(6)	-0,4137(6)	0,0863(6)	0,104(6)
C1	96g	1	0,5068(7)	-0,2541(7)	0,1464(7)	0,093(5)
C2	96g	1	0,5719(7)	-0,2265(6)	0,0605(7)	0,090(5)

Tabelle 30. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter *U_{ij}* /(10⁻⁴ pm²)
von [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)₂][TiI₄·2H₂O].

Atom	<i>U₁₁</i>	<i>U₂₂</i>	<i>U₃₃</i>	<i>U₂₃</i>	<i>U₁₃</i>	<i>U₁₂</i>
Ti1	0,0380(4)	0,0380(4)	0,0380(4)	0,000	0,000	0,000
I1	0,0600(4)	0,0600(4)	0,0600(4)	0,0111(3)	0,0111(3)	-0,0111(3)
O1	0,089(6)	0,071(5)	0,089(6)	0,010(5)	0,021(5)	0,018(5)
OW1	0,104(6)	0,104(6)	0,104(6)	0,038(7)	0,038(7)	0,038(7)
C1	0,10(1)	0,081(8)	0,1(1)	0,020(8)	0,040(8)	0,042(8)
C2	0,1(1)	0,065(8)	0,11(1)	0,025(8)	0,032(9)	0,019(7)

Tabelle 31. Ausgewählte Atomabstände /pm und Winkel /° in [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)₂][TiI₄·2H₂O].

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Ti1 I1	276,19	I1 Ti1 I1	109,5
O1 C1	142(2)	C1 O1 C2	112(1)
O1 C2	146(2)	O1 C1 C2	107(1)
C1 C2	142(2)	O1 C2 C1	106(1)

2.5.3 Pulverdiffraktometrie

2.5.3.1 [Ti(18-Krone-6)₂TiI₄]·2H₂O

Das Pulverdiffraktogramm zeigt eine geringe Verunreinigung (schwarze Pfeile), die sich nicht als Edukt indizieren lässt, bestätigt aber ansonsten die Richtigkeit der Strukturlösung.

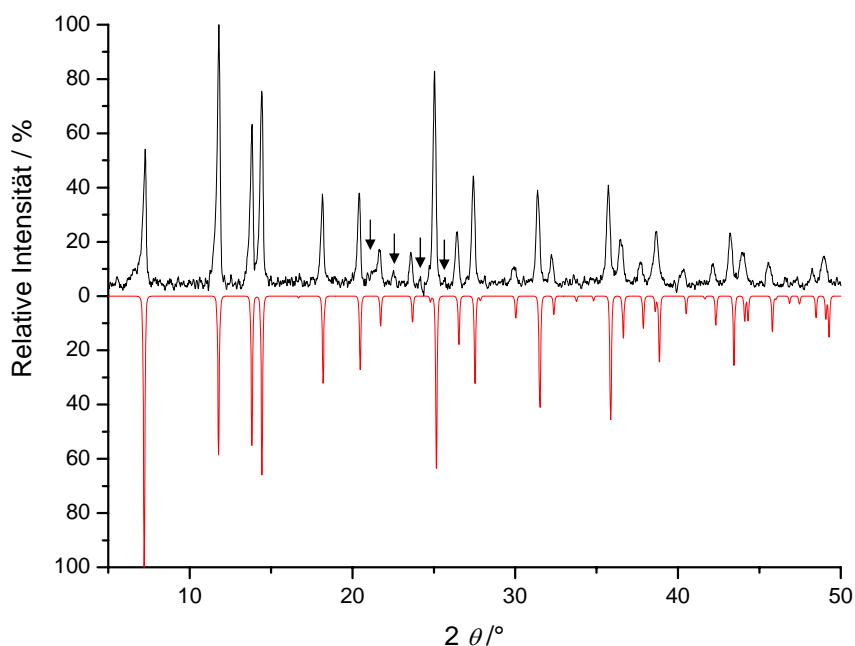


Abbildung 14. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2.5.3.2 $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Das Pulverdiffraktogramm bestätigt die Richtigkeit der Ergebnisse Einkristallstrukturanalyse und zeigt die röntgenographische Phasenreinheit des Produkts.

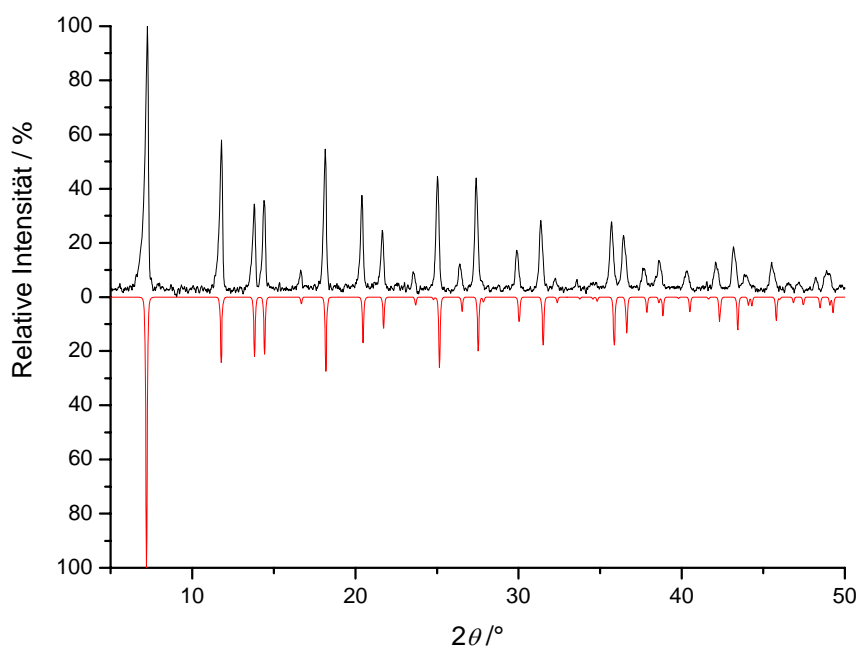


Abbildung 15. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm ($\text{CuK}\alpha_1$) von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2.5.3.3 [(H₃O/H₂O)18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O

Die röntgenographische Phasenreinheit des Produkts sowie die Richtigkeit der Strukturlösung lassen sich anhand des Pulverdiffraktogramms bestätigen.

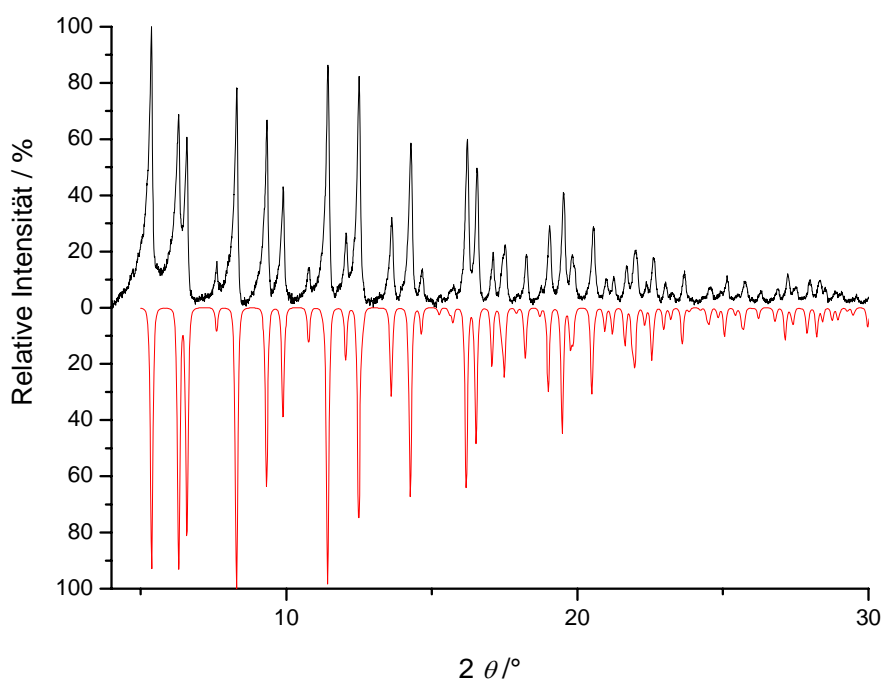


Abbildung 16. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) Pulverdiffraktogramm (MoK α_1) von [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)₂]TlI₄·2 H₂O.

2.5.4 Kristallstrukturen von [A(18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O mit A = Tl, NH₄/NH₃, H₃O/H₂O

Die Verbindungen [A(18-Krone-6)₂]TlI₄·2H₂O mit A = Tl, NH₄/NH₃, H₃O/H₂O sind isotyp und kristallisieren kubisch in der Raumgruppe $Fd\bar{3}$ (Nr. 203).

In der Struktur liegen tetraedrische TlI₄[−]-Baueinheiten neben von der Einheit A koordinierten Kronenethermolekülen vor (s. Abb. 17). Die TlI₄[−]-Anionen weisen mit einem I-Tl-I-Winkel von 109,4° eine ideale Tetraedersymmetrie auf, was durch die Lagesymmetrie der Iodatome auf der Lage 32e in den drei isotypen Strukturen bedingt ist. Es liegen tetraedrische Hohlräume vor, die von jeweils vier Kronenethermolekülen durch ihre Schwerpunkte aufgespannt werden. Die 18-Krone-6-Moleküle sind von einer „zweiten Schale“ aus TlI₄[−]

Aionen in einer adamantanartigen Anordnung umgeben (s. Abb. 18). Die Thalliumatome der TlI_4 -Einheiten bilden somit eine diamantartige Netzstruktur, auf deren Verbindungslinien jeweils zwei Iodatome liegen (s. Abb. 18). Die I-I-Abstände liegen für $A = \text{Tl}$, $(\text{NH}_4/\text{NH}_3)$ und $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O})$ bei 367,5(1) bzw. bei 366,95(2) und 373,3(6). Diese Abstände sind mit den kürzesten intermolekularen Abständen in elementarem Iod vergleichbar und deuten auf Wechselwirkungen der TlI_4^- -Einheiten hin. Die von Tl koordinierten Kronenethermoleküle sind so angeordnet, dass ihre Schwerpunkte ein Tetraeder bilden. Die Schwerpunkte dieser Tetraeder (genauer die Schwerpunkte von jeweils vier Kronenethermolekülen) bilden ebenfalls ein diamantartiges Netzwerk. Die beiden Netzwerke durchdringen sich gegenseitig wie im NaI [15]. Betrachtet man die Schwerpunkte der einzelnen Kronenethermoleküle, so gelangt man zum MgCu_2 -Typ [16] wie in Abb. 19 gezeigt. Das Kristallwasser ist über die Ecken eines verzerrten Würfels, der durch die Kronenethermoleküle aufgespannt wird, fehlgeordnet (s. Abb. 21).

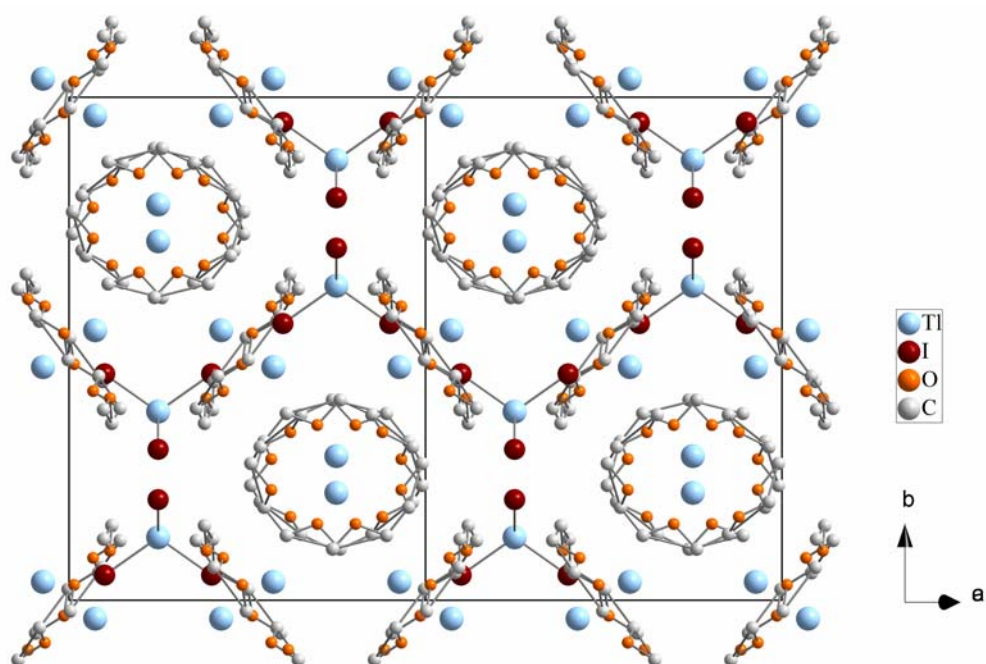


Abbildung 17. Kristallstruktur von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ am Beispiel von $A = \text{Tl}$ entlang $[001]$.

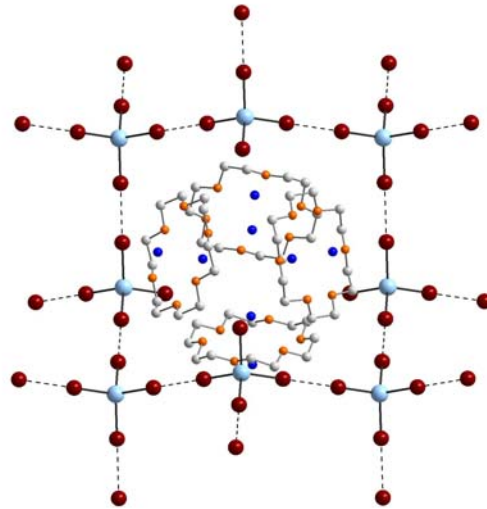


Abbildung 18. Tetraedrische Anordnung von 18-Krone-6-Molekülen umgeben von einer Adamantan-artigen Anordnung von TlH_4^- -Einheiten am Beispiel von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{NH}_4/\text{NH}_3$.

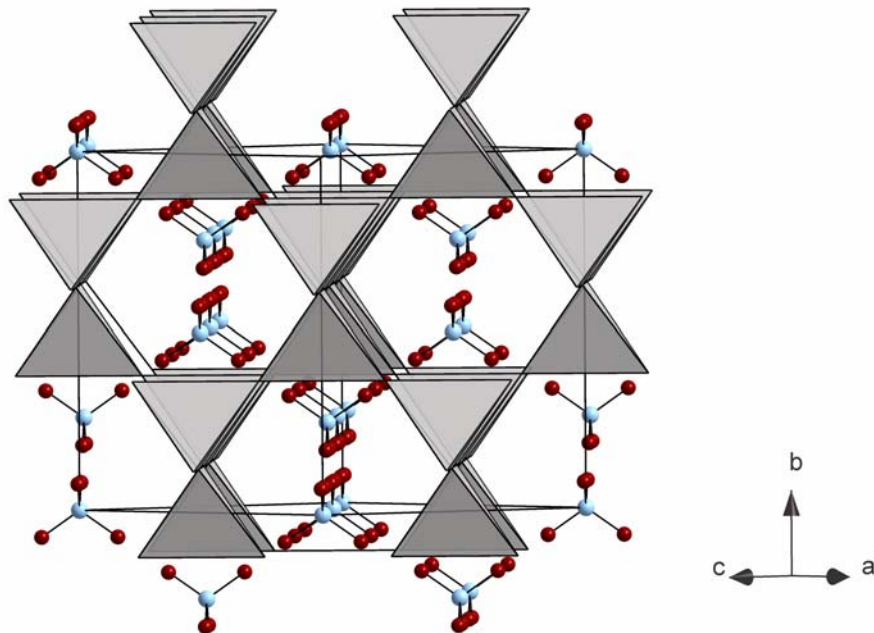


Abbildung 19. MgCu_2 -artige Anordnung der TlH_4^- -Anionen (Mg) und der Schwerpunkte der 18-Krone-6-Moleküle (Cu).

A besetzt in allen drei Verbindungen die Wyckhoff-Position 32e mit einer Besetzung von 0,25, 0,5 und 1 für A = Tl bzw. NH_4/NH_3 und $\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ wie in Abb. 20 gezeigt. Dabei ist diese Einheit im Falle unvollständiger Besetzung auf beiden Seiten der 18-Krone-6-Moleküle fehlgeordnet. Im ersten Fall koordinieren die Hälfte der Kronenethermoleküle die Tl^+ -Kationen. Für A = NH_4/NH_3 koordiniert die eine Hälfte der Kronenethermoleküle NH_4^+ , die andere Hälfte muss aufgrund der Ladungsneutralität Ammoniakmoleküle koordinieren. Entsprechend ist in $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{Tl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jedes Kronenethermolekül zweifach koordiniert und zwar zu $\frac{1}{4}$ durch H_3O^+ und zu $\frac{3}{4}$ durch H_2O . Die Abstände von A zur Schwerpunktsebene durch die sechs Sauerstoffatome eines Kronenethermoleküls betragen 134,6 pm (Tl), 138,0 pm (NH_4/NH_3) und 143,2 pm ($\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$).

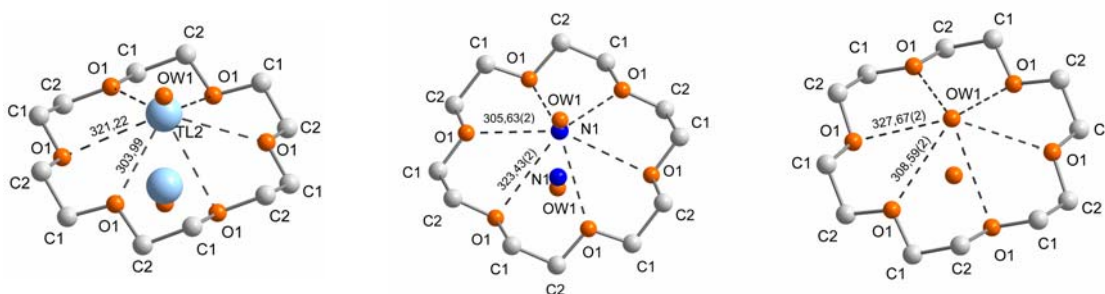


Abbildung 20. Koordination von A = Tl bzw. NH_4/NH_3 und $\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ durch die Kronenethermoleküle (von links nach rechts).

Die Kristallwassermoleküle sind im Innenraum der Tetraeder, die von jeweils vier Kronenethermolekülen (durch ihre Schwerpunkten) aufgespannt werden, fehlgeordnet. Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle bilden dabei einen verzerrten Würfel (s. Abb. 21) mit einer Kantenlänge von 274(3) pm für A = Tl und 278,96(2) pm für A = NH_4/NH_3 . Da für die Sauerstoffatome des Kristallwassers eine Besetzung von $\frac{1}{4}$ gefunden wird, sind durchschnittlich zwei Ecken des Würfels besetzt. OW1 liegt für die Tl-Verbindung 209,63 pm über der durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers aufgespannten Ebene, im Falle des Ammoniumsalzes sind es 203,2 pm. Der Abstand von OW2 zu Tl bzw. NH_4 beträgt 322,66 pm und 324,77(2) pm. Im Falle des Ammonium-Ions liegt dieser Abstand innerhalb der beobachteten N-O-Abstände bei einer Verbrückung durch ein Wasserstoffatom.

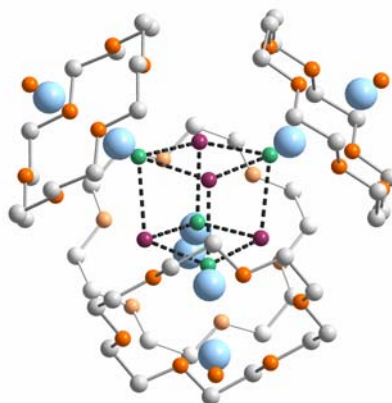


Abbildung 21. Verzerrt würfelförmige Anordnung der Sauerstoffatome OW1 (grün) und OW2 (violett) des Kristallwassers am Beispiel von $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Tl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Für die Verbindung mit $\text{A} = \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ findet man im Vergleich für die entsprechende Ammoniumverbindung, dass statt den drei unterschiedlichen Lagen für N1, OW1 und OW2 nur eine einzige Lage (32e) mit Sauerstoff vollbesetzt ist.

2.5.5 Elementaranalyse

Die Summenformeln der Verbindungen der Reihe $[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Tl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ können durch Elementaranalysen bestätigt werden.

Tabelle 32. Ergebnisse der Elementaranalyse der Verbindungsreihe $[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Tl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Tl}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$.

$[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{Tl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Anteil C /Gew.-%	Anteil H /Gew.-%	Anteil N /Gew.-%
A = Tl (ber.)	19,4	3,5	0
A = Tl (exp.)	22,9	3,6	0,2
A = NH_4/NH_3 (ber.)	22,5	4,2	2,1
A = NH_4/NH_3 (exp.)	22,0	4,5	2,1
A = $\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (ber.)	22,3	4,4	0
A = $\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (exp.)	22,3	22,3	0,1

2.5.6. IR/Raman-spektroskopische Untersuchungen an [A(18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O mit A = Tl, NH₄/NH₃, H₃O/H₂O

Die Zuordnung der Schwingungsbanden in den Verbindungen [A(18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O erfolgte nach [17] und [18], im Bereich von 1232 bis 805 cm⁻¹ aufgrund der Banden von berechneten harmonischen Schwingungen für das [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)]⁺-Anion mit C_{3v}-Symmetrie am Beispiel der Verbindung mit A = H₃O/H₂O (s. Tab. 33) nach [19].

2.5.6.1 [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O

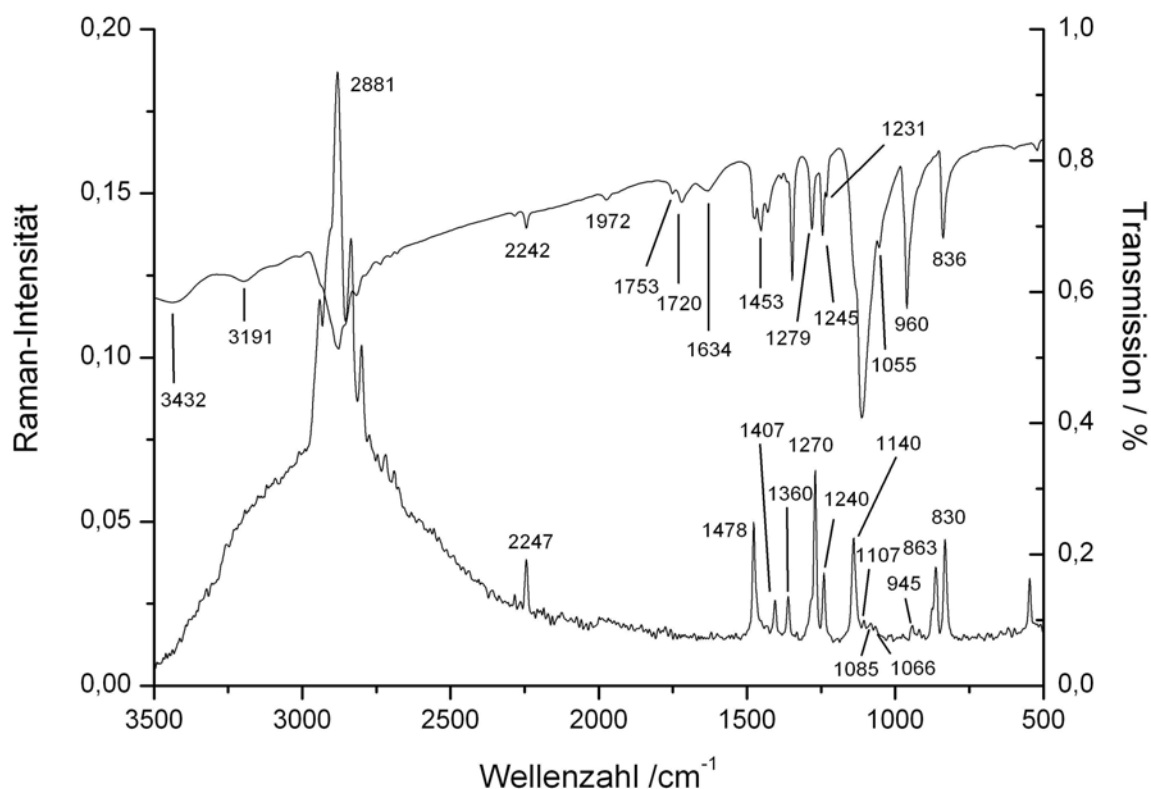


Abbildung 22. MIR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von [(H₃O/H₂O)(18-Krone-6)₂]TlI₄ · 2 H₂O.

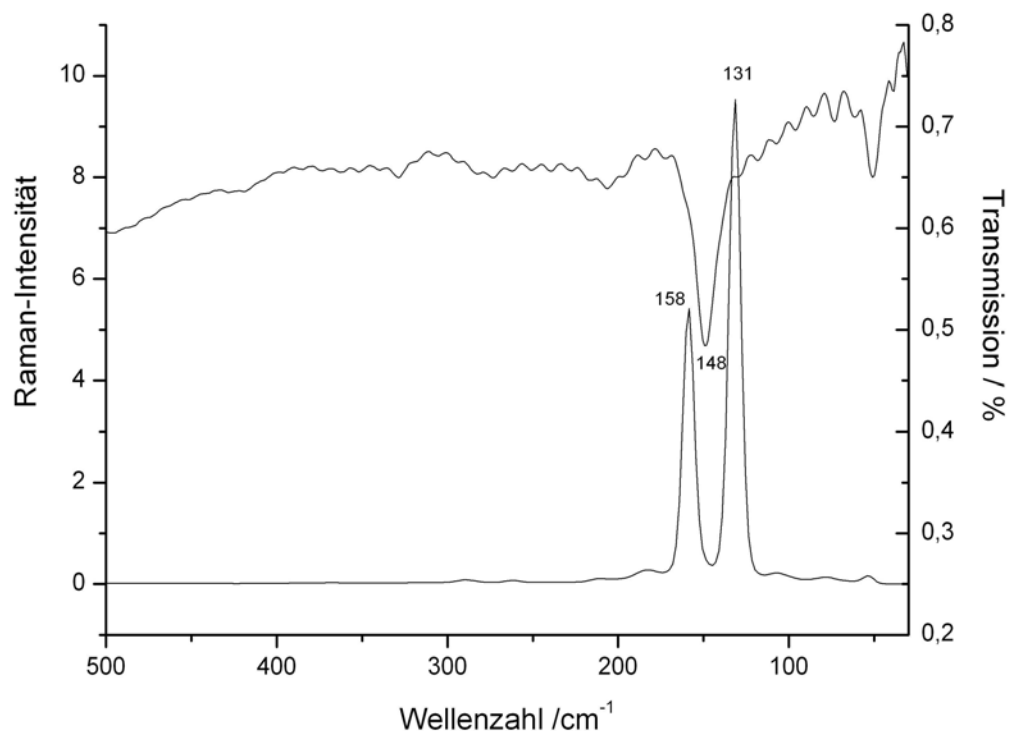


Abbildung 23. FIR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{TiI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 33. Zuordnung der IR/Raman-Banden von $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{TiI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach [17], im Bereich von 1232 bis 805 cm^{-1} nach [19] und ab 521 cm^{-1} [18].

berechnet **			experimentell		
Wellenzahl / cm^{-1}			Wellenzahl / cm^{-1}		
IR	Intensität	Zuordnung	Raman	Intensität	Zuordnung*
3432	m br	$\nu_{\text{as}}, \text{OH}_2$	-	-	-
3191	w, br	$\nu_{\text{s}}, \text{OH}_2$	-	-	-
2875	st, br	$\nu_{\text{as}}, \text{CH}_2$	2881	st	
2243	w	MeCN	2247	w	
1972	w	$\text{COC}, 2 \nu_{\text{as}}$	-	-	-
1753	w, br	$\text{E}, \text{H}_3\text{O}^+, \delta$	-	-	-
1720	w, br	$\text{E}, \text{H}_3\text{O}^+, \delta$	-	-	-
1634	w, br	OH_2, δ	-	-	-
1478	m	CH_2, δ	1478	m	
1453	m	CH_2, δ	1453	vw	
1428	m	CH_2, δ	1407	m	
1349	m	CH_2, δ	1360	m	
1282	m	$\text{E}, \text{CH}_2, \rho$	1270	st	
1243	m	$\text{E}, \text{CH}_2, \rho$	1240	m	
1232	w	$\text{A}_1, \text{CH}_2, \rho$	-	-	-

Tabelle 33. (Forts.) Zuordnung der Banden im IR/Raman-Spektrum von $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach [17], im Bereich von 1232 bis 805 cm^{-1} nach [19] und ab 521 cm^{-1} [18].

berechnet **			experimentell		
Wellenzahl / cm^{-1}			Wellenzahl / cm^{-1}		
1132	sh von 1111	A_1, CH_2, δ	1140	m	
1111	st	$E, \nu_{\text{as}}, \text{COC}$	1107	vw	
-	-	-	1085	vw	E, CH_2, δ
1055	m	$E, \nu_{\text{as}}, \text{COC} + \nu_{\text{as}}(\text{CC})$	1066	vw	
960	m	$E, \nu_{\text{as}}, \text{CC} + \delta, \text{COC}$	945	vw	
928	sh von 960, w	E, CH_2, δ	-	-	-
-	-	-	863	m	$A_1, \text{CH}_2, \delta + \delta(\text{COC})$
836	m	$E(\text{H}_3\text{O}^+), \rho + \text{CH}_2, \delta$	830	m,sh	
805	sh von 836	A_1, CH_2, δ	-	-	-
521	w	$\text{C-O-C}, \delta$	548	m	
148	st, sh	$\text{Tl-I}, \nu_{\text{as}}, \delta_{\text{as}}$	158	st	$\text{Tl-I}, \nu_s$
-	-	-	131	st	$\text{Tl-I}, \delta_s$

* zusätzlich zu IR-Spektrum im Raman-Spektrum beobachtet

** im Bereich von 1232 bis 800 cm^{-1}

2.5.6.2 $[\text{Tl}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

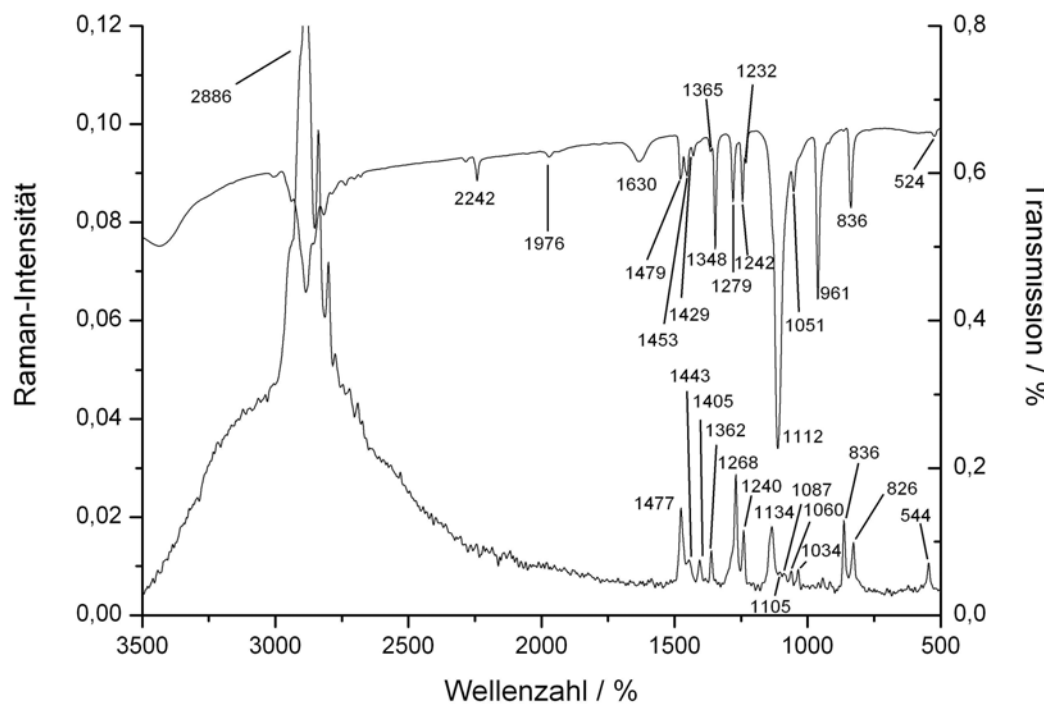


Abbildung 24. MIR-Spektrum (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $[\text{Tl}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (schwarz) und 18-Krone-6 (rot).

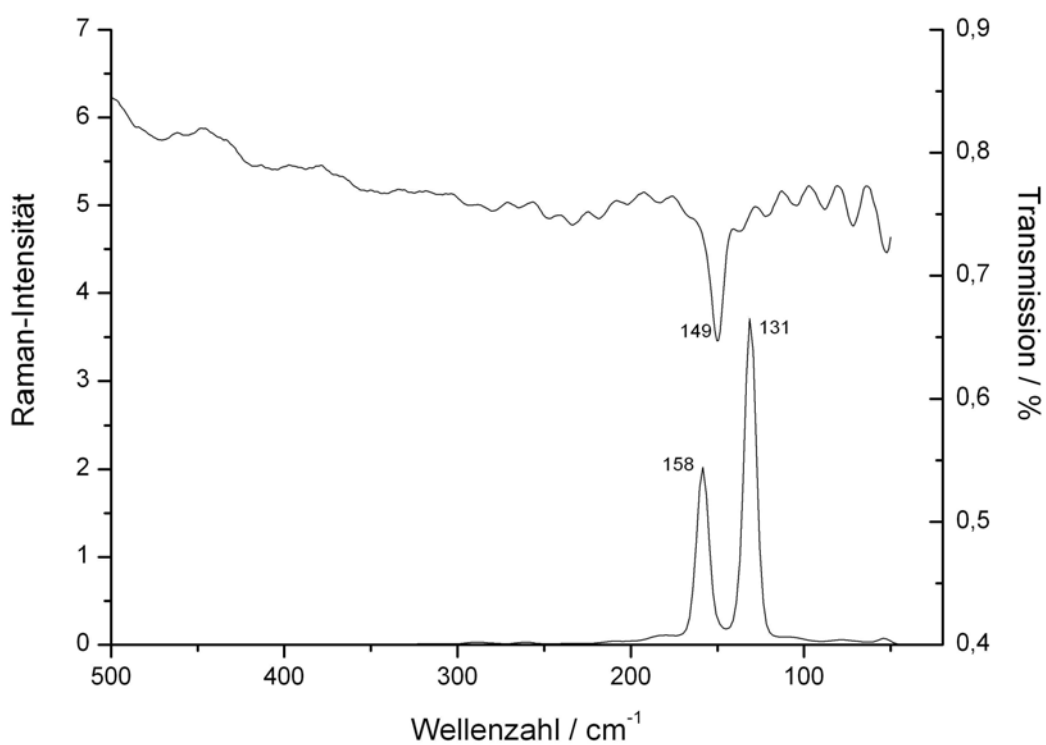


Abbildung 25. FIR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $[\text{Tl}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2.5.6.3 $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

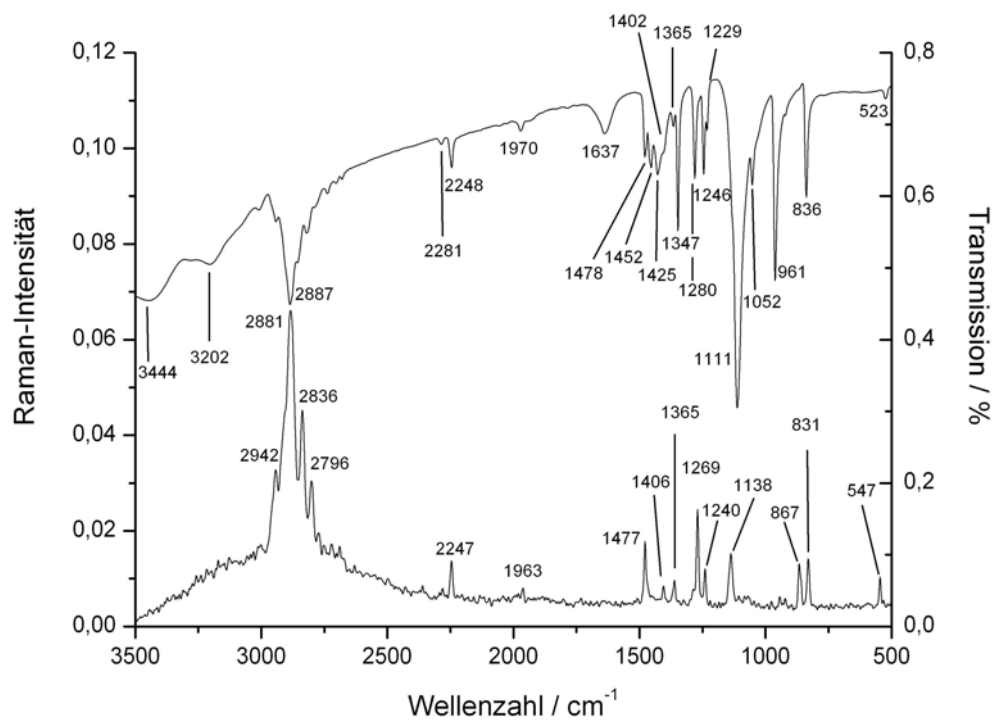


Abbildung 26. MIR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(\text{18-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

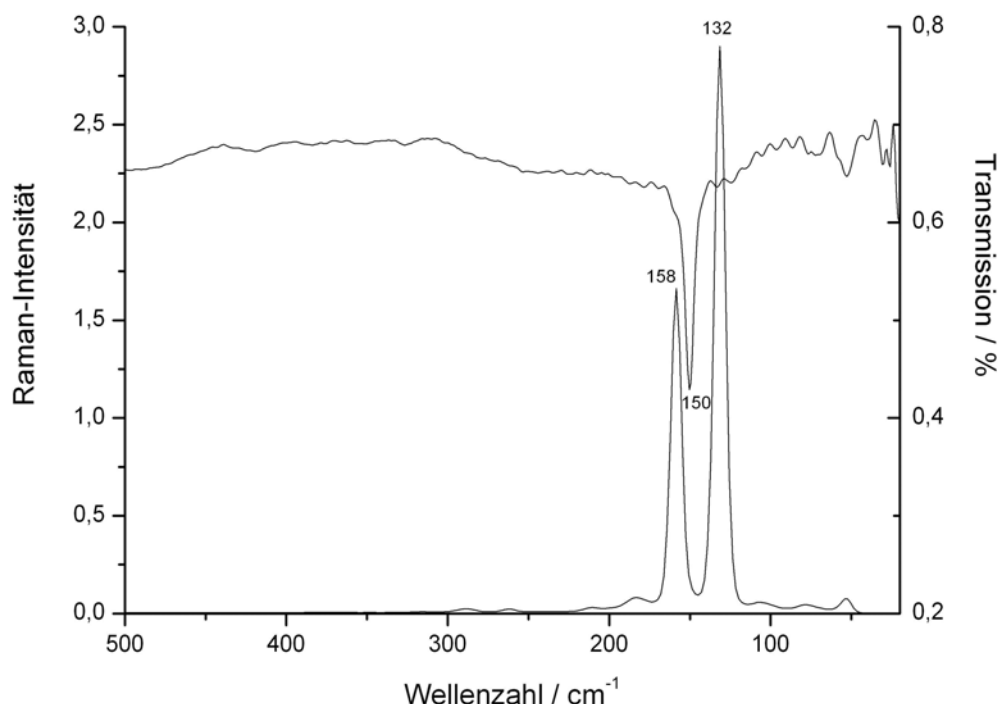


Abbildung 27. FIR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

2.5.6.4 Vergleich der Schwingungsspektren von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Ti}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

Von allen Verbindungen wurden sowohl IR- als auch Raman-Spektren aufgenommen. An dieser Stelle sollen hauptsächlich die IR-Spektren diskutiert werden, wobei die Raman-Spektren zur Identifizierung der Banden dienen und in Abb. 29. dargestellt sind.

Die IR-Spektren von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 18-Krone-6 (s. Abb. 28) sind sich in ihren Grundzügen ähnlich. Allerdings zeigen die Spektren von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einige individuelle Merkmale, die zur Unterscheidung von A in den drei isotypen Verbindungen beitragen. Eine Gegenüberstellung des Spektrums im Vergleich zum Spektrum des reinen Kronenethers und den theoretisch berechneten Spektren für die kristalline Verbindung 18-Krone-6 zeigt, dass das Molekül 18-Krone-6 in seinem Kristallgitter C_i -Symmetrie und in den Verbindungen $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ C_{3v} -Symmetrie hat.

Im Vergleich der MIR-Spektren der Verbindungen $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ untereinander zeigt sich für $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ti}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ein fast

identisches Bild. Im Wellenzahlen-Bereich von 1480 bis 1400 cm^{-1} , in dem die CH_2 -Deformationsschwingungen zu finden sind, wird eine zusätzliche Bande bei 1402 cm^{-1} beobachtet, die ausschließlich im IR-Spektrum von $[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ zu sehen ist, wobei es sich um die Deformationsschwingung δ_{as} des NH_4^+ -Kations handelt [17].

Das MIR-Spektrum der Verbindung $[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ ist ebenfalls dem Spektrum von $[\text{Tl}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ ähnlich, allerdings zeigt sich die im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen verstärkte H-Brückenbildung durch das Auftreten von zwei zusätzlichen breiten Banden bei 1753 und 1720 cm^{-1} schwacher Intensität, die im MIR-Spektrum des reinen Kronenethers zwar vorhanden, doch nur schwach ausgeprägt sind. Bei diesen Banden muss es sich um H_3O^+ -Deformationsschwingungen handeln, die im Vergleich zu den Deformationsschwingungen des H_2O -Moleküls (1634 cm^{-1}) aufgrund der positiven Ladung zu höheren Wellenzahlen verschoben sind müssen und zudem vergleichbar mit der Lage der entsprechenden Bande im festen $(\text{OH}_3)\text{I}$ bei 1705 cm^{-1} sind [18].

Die FIR-Spektren der Verbindungsreihe (s. Abb. 23, 25 und 27) zeigen im IR-Spektrum eine aufgelöste Bande bei 146 cm^{-1} (Tl-I , ν_{as}) und im Raman-Spektrum bei etwa 156 (Tl-I , ν_s) und 132 cm^{-1} (Tl-I , δ_{as}).

2.5.6.5 Vergleich der Schwingungsspektren von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ und 18-Krone-6

Beim Vergleich der Spektren der drei isotypen Verbindungen und dem des reinen Kronenethers untereinander fallen besonders fünf Punkte auf:

1) Das Fehlen einer breiten Bande bei ca. 3200 cm^{-1} bei $[\text{Tl}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ bestätigt, dass keine ausgeprägte Wasserstoffbrückenbildung zwischen Kristallwasser und dem Kation vorhanden ist, wie es bei den anderen beiden Verbindungen, die Ammonium- bzw. Oxoniumionen enthalten, der Fall ist.

2) Die H_2O -Deformationsschwingung Im Bereich von ca. 1630 cm^{-1} der Verbindungsreihe $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ ist im Vergleich zum reinen Kronenether deutlich stärker ausgeprägt und erscheint als breite Bande schwacher bis mittlerer Intensität, was das Vorhandensein von Kristallwasser anzeigt.

3) Der Bereich von 1500 bis 1410 cm^{-1} unterscheidet sich in $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wo er nicht von der NH_4^+ -Bande überlagert wird, durch schärfere Peaks mit veränderten relativen Intensitäten. Bei den Schwingungen in diesem Bereich handelt es sich um CH_2 -Deformationsschwingungen, deren Änderungen auf eine unterschiedliche Konformation des Kronenethermoleküls im Vergleich zum reinen Kronenether hinweisen.

4) Die asymmetrische Streckschwingung der COC-Gruppe bei 1111 cm^{-1} ist in den drei isotypen Verbindungen deutlich weniger verbreitert, was auf eine Änderung der Konformation mit einer höheren Symmetrie des 18-Krone-6-Moleküls im Kristallgitter der Verbindungsreihe hinweist. Eine Verschiebung der C-O-C-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen aufgrund einer Aufweitung der C-O-Bindung durch das koordinierende A-Kation ist nicht zu beobachten, was auf eine schwache Wechselwirkung des Kations mit dem Kronenethermolekül im Kristall zurückzuführen ist.

5) Die Aufspaltung der den C-C-Deformationsschwingungen entsprechenden Banden bei 992 und 963 cm^{-1} bzw. 861 und 839 cm^{-1} im Spektrum von 18-Krone-6 verschwindet in den Koordinationsverbindungen, wo nur noch einzelne scharfe Banden bei 960 und 836 cm^{-1} beobachtet werden. Genauso wird in letzteren Spektren nur eine Bande bei 523 cm^{-1} (z. B. bei $\text{A} = \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$) beobachtet, dagegen findet man im IR-Spektrum von 18-Krone-6 drei Banden für die C-O-C-Deformationsschwingungen bei 569, 538 und 462 cm^{-1} .

Der Vergleich der berechneten Schwingungen für C_i -, C_{3v} - und D_{3d} -Symmetrie des Kronenethers 18-Krone-6 zeigt, dass der reine kristalline Kronenether C_i -Symmetrie hat, da sich die experimentell bestimmten aufgespaltenen Banden mit sehr guter Übereinstimmung den berechneten Werten zuordnen lassen [20]. In Tab. 35 sind die theoretischen und experimentell bestimmten IR-Schwingungsbanden gegenüber gestellt. Im theoretischen Spektrum von $[\text{H}_3\text{O}(18\text{-Krone-6})^+]$ mit C_{3v} -Symmetrie fehlt diese Aufspaltung der Banden (s. grau unterlegte Felder in Tab. 35), wobei die experimentell bestimmten Spektren der Verbindung $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Ti}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 1200 bis 800 cm^{-1} gut mit diesen Werten übereinstimmen, was die C_{3v} -Symmetrie für das koordinierte 18-Krone-6-Molekül in den isotypen Verbindungen $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestätigt.

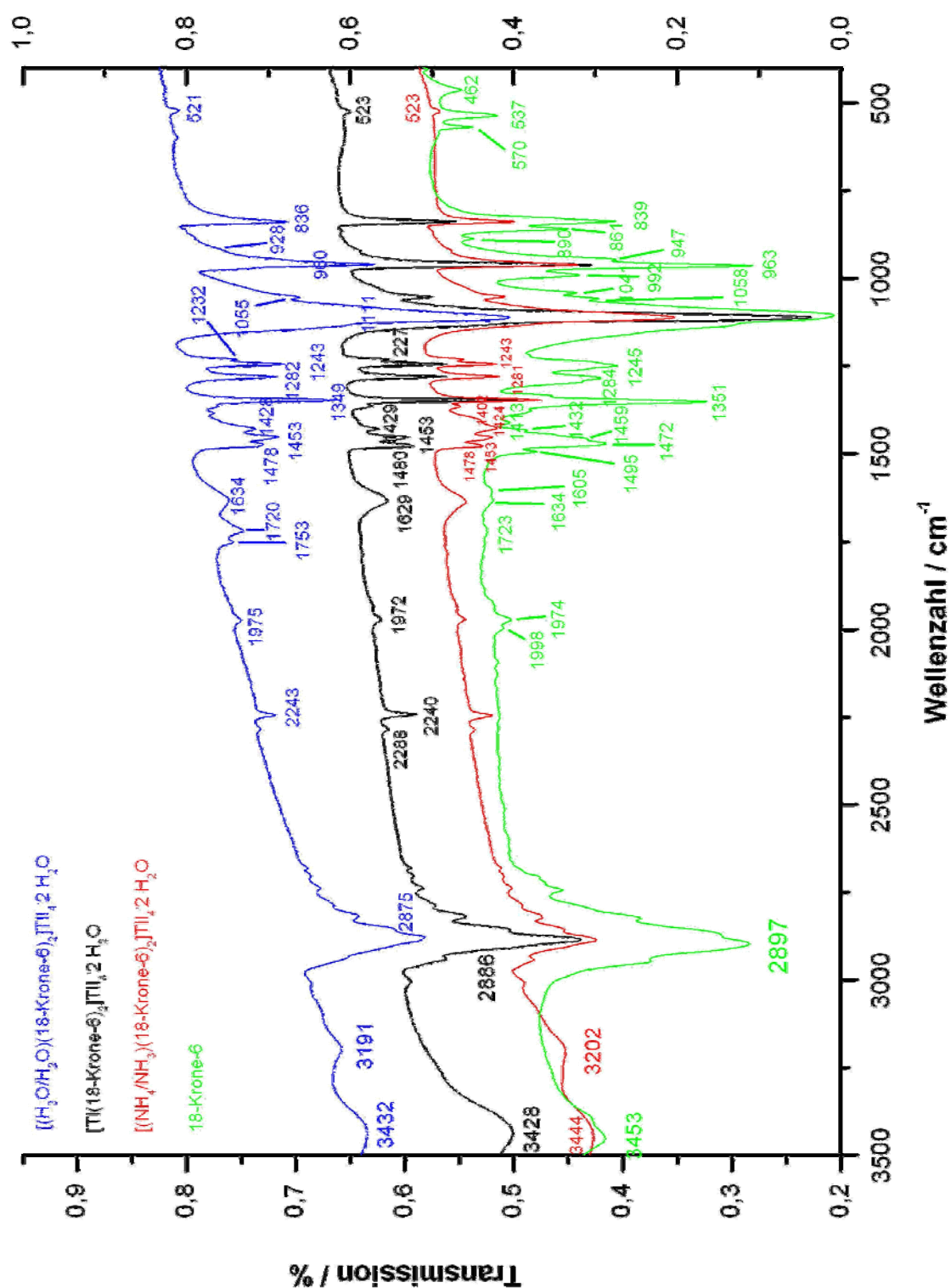


Abbildung 28. Vergleich der IR-Schwingungsspektren von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{Tl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Tl}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 2000 bis 500 cm^{-1} .

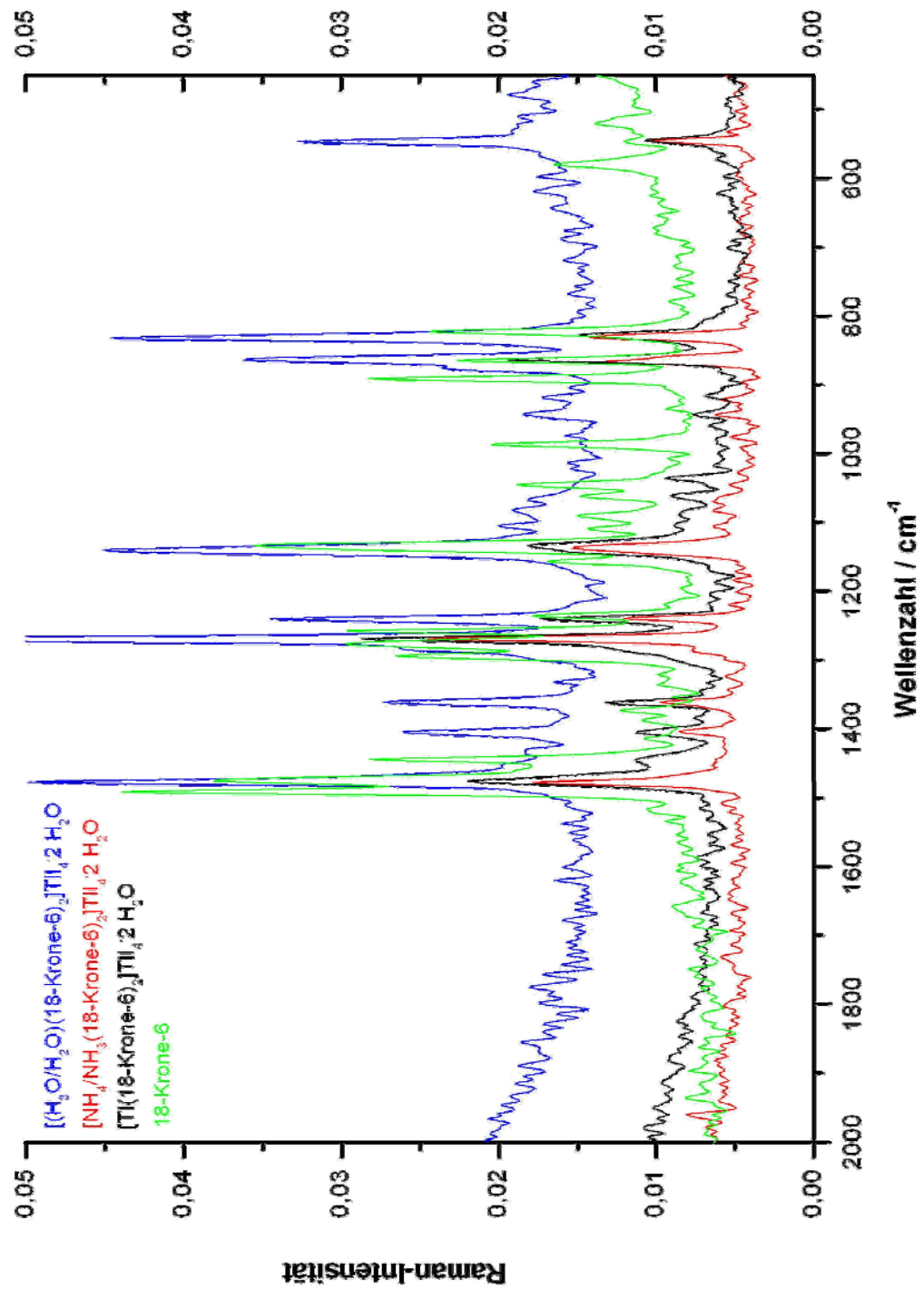


Abbildung 29. Vergleich der Raman-Spektren von $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TlI}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{TI}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ und 18-Krone-6.

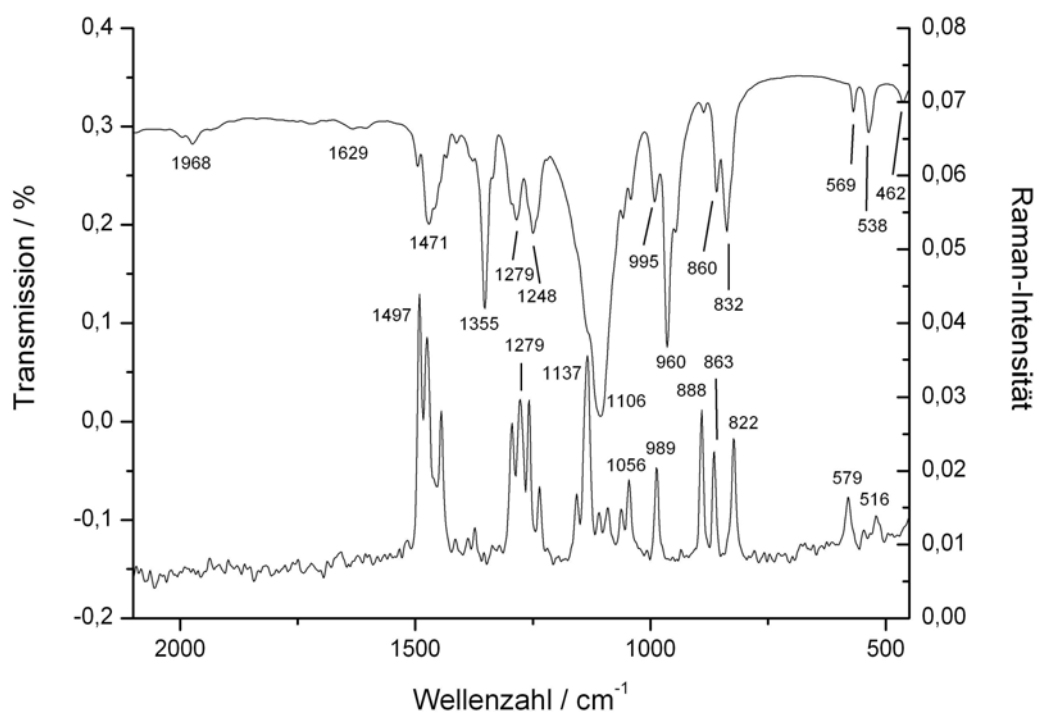


Abbildung 30. MIR- (oben) und Ramanspektrum (unten) von 18-Krone-6 im Wellenzahlen-Bereich von 2000 bis 500 cm^{-1} .

Tabelle 34. Zuordnung der Banden im IR- und Raman-Spektrum von 18-Krone-6.

IR			Raman	
Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung	Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität
3428	m, br	H_2O	-	-
2897	st, br	$\text{CH}_2, \nu_s, \nu_{as}$	2892	st
1968	w	$\text{COC}, 2 \nu_{as}$	-	-
1629	w, br	OH_2, δ	-	-
1471	m	CH_2, δ	1497	m
1355	m	CH_2, δ	-	-
1279	m	CH_2, ω	1279	m
1248	m	CH_2, ω	-	-
1106*	st,br	$\text{C-O-C}, \nu_{as}$	1137	m
-	-	-	1056	m
995	w	$\text{C-C}, \nu$	989	m
960*	st	$\text{E}, \nu_{as}, \text{CC} + \delta \text{COC}^*$	-	-
889	w	$\text{C-C}, \nu$	888	m
860*	w	$\text{A}_1, \text{CH}_2, \delta + \text{COC}, \delta$	863	m
832	m	$\text{C-O-C}, \nu_s$	822	m
569	w	$\text{C-O-C}, \delta$	570	w
538	w	$\text{C-O-C}, \delta$	-	-
462	w	$\text{C-O-C}, \delta$	-	-

*nach [19]

Tabelle 35. Berechnete IR-Spektren von 18-Krone-6 mit C_i -, sowie mit D_{3d} - Symmetrie, von $[H_3O(18\text{-Krone-6})^+]$ mit C_{3v} -Symmetrie[19] und experimentell bestimmte IR-Spektren von 18-Krone-6 und $[H_3O/H_2O](18\text{-Krone-6})_2 [TlI_4 \cdot 2 H_2O]$ im Bereich von 1150 bis 800 cm^{-1} .

18-Krone-6			$[H_3O(18\text{-Krone-6})^+]$	
berechnet (C_i)	berechnet (D_{3d})	experimentell*	berechnet (C_{3v})	experimentell*
1147	-	ca. 1161, sh	-	-
1134	-	ca. 1130, sh	-	1128,sh
1114	-	1106, st, br	1113	1111
1110	-		-	
1103	1105		-	
1092	1095		1098	
1062	-	1055	1054	1055
1030	-	1041	-	-
1011	-	995	-	-
963	-	960	965	960
932	-	947	930	928 als sh
868	949	890	-	-
845	-	861	-	-
-	835	839	828	836
822	826	Nicht beob.	-	-
810	814	Nicht beob.	810	Nicht beob.

* exp. Werte stimmen gut mit den in [20] bestimmten exp. Werten überein.

2.6 Vergleich und Diskussion

In den untersuchten Verbindungen hat das Thallium(I)-Kation die Koordinationszahlen 6 –8 und weist in allen Fällen bis auf die Verbindung $Tl(\text{Kryptofix } 222)TlI_4$ mit einer KZ von 8 unsymmetrische Koordinationspolyeder auf, an dessen Spitze Tl^+ sitzt.

Alle untersuchten Kristallstrukturen weisen intermolekulare I-I-Abstände zwischen verschiedenen TlI_4^- -Einheiten auf (s. Tab. 36), die unterhalb des doppelten Van-der-Waals-Abstandes von 430 pm liegen. Abstände unterhalb dieser Grenze können prinzipiell als bindende Wechselwirkungen diskutiert werden. Aus einer Häufigkeitsverteilung der Bindungsabstände in Pentaiodiden [13] lässt sich die Art der Wechselwirkung abschätzen (s. Tab. 37). In elementarem Iod beträgt der kürzeste intermolekulare I-I-Abstand 349,6 pm.

Tabelle 36. Vergleich einiger geometrischer Merkmale der untersuchten Verbindungen.

Verbindung	KZ (TI^+)	d(A-O) /pm	d (TI-6O) /pm	Min. I-I (intermol.)/ pm	Farbe
Tl(18-Krone-6) TII_4	6	283,1(6) - 296,6(6)	66	411,31(8), 423,9(1)	orange
Tl(Dibenzo-24-Krone-8) TII_4	8	277,1(7) - 315,5(6)	-	394,1(1), 396,37(4), 398,6(1)	orange- rot
Tl(Kryptofix 5) TII_4	7	286(1) - 303,1(1)	-	422,51(6)	orange
Tl(Kryptofix 222) TII_4	8	284,8(6) - 295,1(6)	-	397,9(4)	rot
$[\text{TI}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TII}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	6	303,9(9) - 321,2(2)	134,6	367,5(0)	tiefrot
$[(\text{NH}_4/\text{NH}_3)(18\text{-Krone-6})_2]\text{TII}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	6	305,63(2) - 323,43(2)	131,2	366,95(2)	tiefrot
$[(\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O})(18\text{-Krone-6})_2]\text{TII}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	6	305,86(2) - 327,67(2)	143,5	373,3(6)	tiefrot

Auffallend nahe daran liegen die in den Verbindungen $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TII}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auftretenden kurzen intermolekularen I-I-Abstände von z. B. 366,95(2) bei $\text{A} = \text{NH}_4/\text{NH}_3$. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass die Kristallstruktur durch diese Wechselwirkungen eine wesentliche Stabilisierung erhält. In den übrigen Fällen kann man allenfalls von schwachen Wechselwirkungen ausgehen. Im Falle der Liganden mit aromatischen Systemen tragen auch π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe zur Stabilisierung der Kristallstruktur bei.

Der Abstand zwischen Iodatomen der TII_4^- -Einheiten wirkt sich offenbar auch auf die Farbe der Verbindung aus: die Verbindungsreihe $[\text{A}(18\text{-Krone-6})_2]\text{TII}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{TI}$, NH_4/NH_3 , $\text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ hat eine tiefrote Färbung, während sich die Farbe bei der Verbindung $\text{TI}(18\text{-Krone-6})\text{TII}_4$ mit relativ großen Abständen zwischen den TII_4^- -Einheiten nach orange verschiebt (s. Tab. 36). Eine intermolekulare I-I-Wechselwirkung in Abhängigkeit der I-I-Abstands muss jedoch durch UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestätigt werden.

Tabelle 37. Abstandsbereich und Bindungsart der Polyiodide [13]

Abstandsbereich /pm	Vernetzungsart
~ 320	vernetzende Kontakte $\text{I}^- \cdots \text{I}_2$ und $\text{I}_3^- \cdots \text{I}_2$
~ 340	schwache Kontakte $\text{I}_2^- \cdots \text{I}_2$ und $\text{I}_3^- \cdots \text{I}_3^-$
ab ~ 385 - 430	kurze Van-der-Waals-Kontakte - ungerichtete Wechselwirkungen

Im Vergleich zu den bekannten Verbindungen des Typs $[\text{Ti}(\text{18-Krone-6})_4\text{MeCl}_4]\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ stellen die Verbindungen $[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TiI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Ti}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ eine Variante der ersten Einschlussverbindung dar, in dem jedoch kein MeX_4^- -Gastmolekül im tetraedrischen Hohlraum von vier Kronenethermolekülen eingelagert wird. Tatsächlich wurde bei der Kristallstrukturverfeinerung bei keiner der drei Verbindungen Elektronendichte in diesem Hohlraum beobachtet. Allerdings bleibt unklar, wie die anionische Gastspezies das Gitter verlassen kann, so dass die Ladungsneutralität erhalten bleibt. Dies könnte durch Protonierung und Deprotonierung der Kristallwassermoleküle erfolgen. In diesem Sinne kann die Verbindung strenggenommen nicht als ein echtes Clathrat bezeichnet werden.

Es ist wahrscheinlich, dass die tetraedrischen MeX_4^- -Anionen als Templat fungieren. Für diese These spricht auch die Tatsache, dass die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen nur bei Anwesenheit einer geringen Menge an CuI gebildet wurden, die in Lösung CuI_4^{2-} -Anionen bilden. Wenn ein tetraedrisch koordiniertes Übergangsmetallanion nicht zugegen ist, entstehen gemischtvalente Verbindungen des Typs $\text{Ti}(\text{Ligand})\text{TiI}_4$, die nicht den beschriebenen Strukturtyp ausbilden. Dabei muss Cu^{2+} nicht zwingenderweise als Oxidationsmittel dienen, wie es in [9] beschrieben wurde. Man muss vielmehr annehmen, dass die Oxidation durch Luftsauerstoff in diesem System eine wichtige Rolle spielt, da selbst ohne Iodzugabe eine Redoxkomplexierung von Ti^+ beschrieben wurde [21]. Die treibende Kraft für diese Reaktion scheint die hohe (thermodynamische) Stabilität der gebildeten TiX_4^- -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu sein, welche zu stabilen gemischtvalenten (I/III)-Verbindungen des Typs $[\text{Ti}(\text{18-Krone-6})_4\text{CuCl}_4][\text{TiCl}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ führen. Dafür spricht die Tatsache, dass auch umgekehrt – bei der Behandlung von halogenidhaltigen Ti^{3+} -Lösungen mit 18-Krone-6 – eine Komplexierung mit einer gleichzeitigen Reduktion zu Ti^+ erfolgt, welche ebenfalls gemischtvalente Verbindungen des Typs $[\text{Ti}(\text{Kronenether})_x][\text{TiI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liefern [9].

2.6.1 Koordination des Thalliums mit makrocyclischen Liganden

In den hier beschriebenen Verbindungen $\text{Ti}(\text{18-Krone-6})\text{TiI}_4$, $\text{Ti}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})\text{TiI}_4$, $\text{Ti}(\text{Kryptofix 5})\text{TiI}_4$ und $[\text{A}(\text{18-Krone-6})_2]\text{TiI}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{A} = \text{Ti}, \text{NH}_4/\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ nimmt das Ti^+ -Kation eine sogenannte Sunrise-Konformation ein, bei der es 65,8 bis 134,6 pm

oberhalb der Ausgleichsebene durch die sechs Sauerstoffatome eines Kronenethermoleküls liegt. Auch in den komplexen Kationen $[\text{Tl}(\text{Kryptofix } 5)]^+$ und $[\text{Tl}(\text{Dibenzo-24-Krone-8})]^+$ weist Thallium(I) ein unsymmetrisches Koordinationspolyeder auf, an dessen Spitze das Thalliumatom sitzt, so dass man die Ursache in der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares am Thallium vermuten würde. In der Literatur ist dieses Phänomen bekannt, wo die für das Kation zu geringe Größe des Hohlraums des Kronenethers als Ursache diskutiert wird [22]. Im Gegensatz zum K^+ -Ion, das aufgrund seines Ionenradius von 138 pm genau in den Hohlraum des 18-Krone-6-Moleküls passt, zeigen die größeren Kationen Tl^+ (164 pm) und Rb^+ (166 pm) im Vergleich zu K^+ (152 pm) [23] eine deutliche Auslenkung aus dem Zentrum des Kronenethers. Es sind allerdings auch andere Beispiele bekannt. In $\text{Rb}(18\text{-Krone-6})\text{AuCl}_4$ [24] nimmt das Rb^+ -Ion tatsächlich die Position im Zentrum der sechs Sauerstoffatome von 18-Krone-6 ein. Es wird auch die Möglichkeit diskutiert, dass die Wechselwirkung mit dem Anion die Anziehung zum neutralen Kronenethermolekül schwächt [25]. Abb. 31 zeigt die möglichen Koordinationsarten eines Metallkations an das Kronenethermolekül.

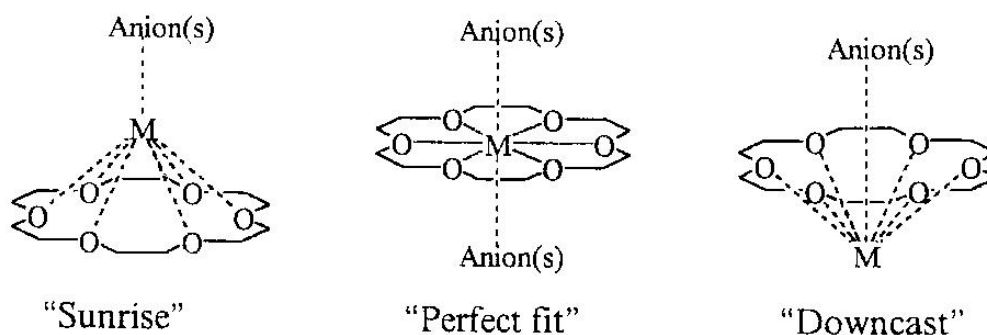


Abbildung 31. Verschiedene Koordinationen im System $\text{M}(18\text{-Krone-6})^+$ [26].

Die unsymmetrische Koordinationsumgebung des Thallium-Kations wird auch auf die Anwesenheit eines stereochemisch aktiven freien 6s-Elektronenpaares zurückgeführt. Dies ist besonders ausgeprägt in Verbindungen mit kleinen Koordinationszahlen [27], aber auch in einigen makrocyclischen Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen zu beobachten. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Downcast-Koordination aus Abb. 31 der Verbindung $\text{Tl}(18\text{-Krone-6})\text{Cu}[\text{N}(\text{CN}_2)]_2$ [7].

2.6.2 Einfluss des $6s^2$ -Elektronenpaars des Thalliums [28]

Um die Auswirkung des $6s^2$ -Elektronenpaars auf die Koordinationssphäre des Thalliums zu untersuchen, wurden *Ab initio*-Rechnungen durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten sowohl auf MP2- als auch auf DFT-Level in Kombination mit dem B3LYP-Funktional mittels des Computerprogramms GAMESS [29]. Für C, H, und O wurde der Basissatz 6-31G verwendet. Für Tl, Rb und K wurden die SBKJC VDZ relativistischen effektiven Core-Potentiale sowie die Potentiale für die Valenzelektronen benutzt.

Die Geometrieoptimierung der Metall-Kronenetherkomplexe zeigt tatsächlich eine Auslenkung des Thalliumkations aus der Mitte des Kronenethers von 66 pm (MP2-Level) bzw. 77 pm (DFT/B3LYP level). Die Gesamtenergie des Systems für Tl^+ oberhalb der sechs Sauerstoffatome von 18-Krone-6 liegt ca 1,6 kcal/mol (MP2) und 4,1 kcal/mol (B3LYP) tiefer als für ein hypothetisches $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})^+$ -Kation mit Tl^+ im Zentrum des Kronenethers.

Die Molekülorbitale zeigen bindende wie antibindende Wechselwirkungen der Tl-6s-Orbitale mit den 2p-Orbitalen der Sauerstoffatome des Kronenethers (s. Abb. 32). Die ungünstigen antibindenden Wechselwirkungen werden minimiert, indem das Thallium-Kation so weit ausgelenkt wird, wie es die elektrostatische Coulomb-Anziehung der Sauerstoffatome erlaubt. Eine Mulliken-Populationsanalyse für die betreffenden Orbitale ergibt, dass sich die antibindenden O p/Tl s-Orbitale wie folgt zusammensetzen: Tl (81%), O (14,3 %), H (4,7 %). Für Tl wird 97,7 % s-, 1,8 % p- und 0,5 % d-Charakter gefunden. Die Edminston-Ruedenberg-Lokalisierung zeigt die erwartete Verzerrung für das $6s^2$ -Orbital am Tl (s. Abb. 33).

Dagegen zeigen entsprechende Rechnungen mit Kalium und sogar mit Rubidium eine symmetrische Koordination des Metallkations im Zentrum der sechs Sauerstoffatome des 18-Krone-6-Moleküls.

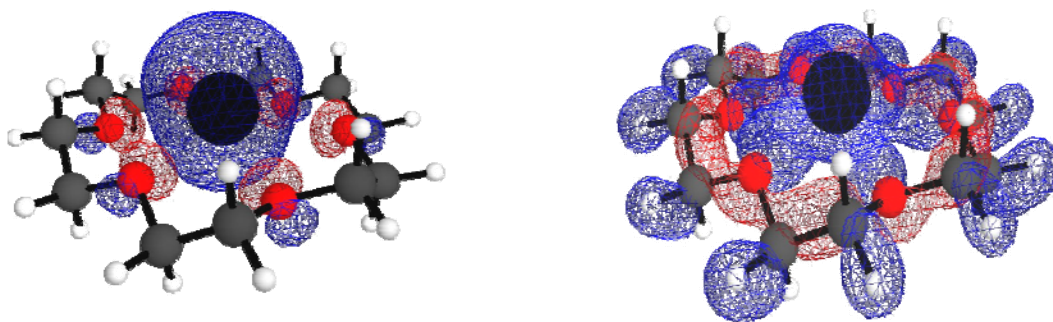


Abbildung 32. Antibindende Tl s/ O p-Orbitale (links) und bindende Tl s/O p-Orbitale (rechts) im $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})^+$ -Kation.

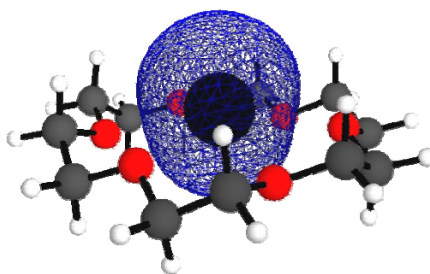


Abbildung 33. Tl s-Orbital (Edminston-Ruedenberg-Lokalisierung).

Da keine nennenswerten Beiträge der p -Orbitale (oder sp -Hybridisierung) gefunden werden, lässt sich die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares auf eine antibindende Wechselwirkung der $6s^2$ -Orbitale mit der Umgebung zurückführen. Durch eine „Verzerrung“ der Koordinationssphäre minimiert das System die ungünstigen antibindenden Kontakte.

Schließlich muss man beachten, dass diese Betrachtung zuerst nur für ein gasförmiges $\text{Tl}(\text{18-Krone-6})^+$ -Kation gültig ist, bei dem Wechselwirkungen mit den Anionen ausgeschlossen werden können. Strenggenommen ist dies aber in einem Kristall nicht der Fall. Bei der hier gemachten Betrachtung wurde die Wechselwirkung zu den schwach koordinierenden Anionen mit Abständen zum Thallium größer als der Van-der-Waals-Abstand (Tl-I) von 370 pm vernachlässigt.

3 Verbindungen in den Systemen Tl-Te-O und Tl-Te-S

Fast alle Thalliumminerale sind Chalkogenide: Sulfide, Thioarsenide, Thioantimonide oder Selenide. Häufige Begleitelemente sind Cu, Pb, Fe, Hg, Ag und Sn. Thallium kommt in der Natur, mit der Ausnahme des Minerals Avicennit, Tl_2O_3 , ausschließlich in der einwertigen Oxidationsstufe vor. Als ein typisches Spurenelement in sulfidischen Erzen, die bei niedrigen Temperaturen gebildet wurden, kommt dem toxischen Metall damit eine wichtige ökologische Bedeutung zu [30].



Abbildung 34. Lorandit [31].

Der tiefrote Lorandit in Abb. 34 ist das am weitesten verbreitete thalliumhaltige Mineral und ist ein interessantes Beispiel für die Verbindungsklasse der Thalliumthiosalze. Ein Merkmal der Kristallstruktur sind spiralförmige AsS_2 -Ketten mit einer formalen negativen Ladung pro AsS_2 , die sich als aus eckenverknüpften AsS_3 -Pyramiden aufgebaut betrachten lassen, wobei das Thallium die Plätze zwischen den Spiralketten einnimmt. Zahlreiche mineralische sowie synthetische Thalliumthiosalze mit Elementen der 5. HG wurden strukturell charakterisiert. Erstaunlicherweise sind sehr wenige solcher Verbindungen mit Elementen der 6. HG, und insbesondere des Tellurs, untersucht. Nur sehr wenige Mineralien wie beispielsweise der Tellurohauchecornit $\text{Ni}_9\text{BiTeS}_8$ [32] und der Tetradymit Bi_2TeS [33] sind bekannt. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, dass die Tl-Te-Systeme bis heute wenig untersucht worden sind.

Eine Untersuchung der gebildeten Strukturtypen von Metallen mit den Chalkogenen zeigt, dass die Sulfide den Seleniden sehr ähnlich sind, sich aber von den Telluriden deutlich unterscheiden. Beispielsweise bilden die beiden gemischtvalenten Phasen Tl_2S_2 und Tl_2Se_2

sowie Ti_2S und Ti_2Se in einen breiten Gebiet Mischkristalle [34]. Ti_2Te_2 hingegen nimmt einen anderen Strukturtyp ein. Ebenso lässt sich feststellen, dass eine relativ große Anzahl von kristallchemisch charakterisierten Verbindungen Polysulfid- oder Polyselenidketten, z. B. mit elf Chalkogenatomen in der Kette enthalten [35]. Dagegen wurden in den entsprechenden Tellur-Systemen meist das Ditellurid-Anion Te_2^{2-} [36, 37] und selten die Te_3^{2-} -Einheit gefunden. Allerdings verhalten sich die Telluride kristallschemisch nicht immer unterschiedlich zu den Sulfiden. Neue Polytelluride mit größeren Polytellurid-Baueinheiten wie die kettenförmigen Te_6^{2-} und Te_{13}^{2-} -Anionen konnten mittels methanolothermaler Synthese hergestellt werden [38]. Genauso lassen sich in der Gruppe der II-VI-Verbindungen in breiten Bereichen feste Lösungen wie z. B. $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ erhalten [39].

In der Verbindungsklasse der Thiotellurate, die in der Mineralogie zu den „Sulfosalzen“ zählen [40], besetzen die Schwefel- und Telluratome definierte kristallographische Plätze. In dieser Verbindungsklasse sind die Thiotellurat-Anionen TeS_x^{2-} mit $x = 2, 3$, welche als Polychalkogenid-Anionen, im Falle von $x = 2$ als Polychalkognidkette aufgefasst werden können, die bestimmende Baueinheit. In ihnen nimmt das Tellur stets die zentrale Position ein. Dabei stellen die TeS_x^{2-} -Anionen in vieler Hinsicht interessante Polychalkogenid-Liganden dar. Sie sind wie diese mehrzählige Liganden, die ein oder mehrere Schwefelatome zur Koordination anbieten können, zeigen im Gegensatz zu den Polychalkogeniden jedoch eine höhere thermische Stabilität. Thiotellurate sind aus schwefelreichen tellurhaltigen Schmelzen, aber auch aus wässriger Lösung unter solvothermalen Bedingungen zugänglich*. Die Verbindungsklasse der Thiotellurate ist im Gegensatz zu den gut untersuchten Thiopnictiden wenig untersucht. Unter den wenigen bekannten synthetischen Verbindungen wie z. B. BaTeS_3 [41], K_2TeS_3 [42] oder des Typs AMTeS_3 ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Cu, Ag}$) [43], enthalten alle die formale TeS_3^{2-} -Einheit, lediglich ein Beispiel eines radikalischen $\text{TeS}_2^{\cdot-}$ -Polyanions neben einem TeS_2^{2-} -Anion war bisher bekannt [44]. Bemerkenswert ist auch, dass die TeS_x -Einheiten in allen bekannten Verbindungen isoliert auftreten und bisher keine Verknüpfung über Ecken oder Kanten zu größeren Baugruppen gefunden wurde, wie es bei den Thioarseniden oder -antimoniden beobachtet wurde. In jüngerer Zeit erfahren die Thalliumchalkogenide als Halbleiter jedoch ein wachsenden Interesse als viel-versprechende Kandidaten für thermoelektrische Materialien.

Dagegen sind die Oxotellurate weitaus besser untersucht, da Tellurit-Gläser anwendungstechnisch interessante Eigenschaften aufweisen. Tellurit-Gläser haben eine gute

*Es wurde berichtet, dass die TeS_3^{2-} -Einheit in wässrigem Medium nur unter Lichtausschluss stabil ist [43].

Durchlässigkeit im sichtbaren sowie im Infrarot-Bereich und zeigen außergewöhnlich hohe nichtlineare optische Brechungsindices n_2 . In TeO_2 -Gläsern wurde bisher der größte n_2 -Wert in oxidischen Gläsern gefunden, der hundertmal größer als der von SiO_2 -Gläsern ist [45,46].

3.1 Thalliumverbindungen als Kandidaten für TE-Materialien

Ein häufig begangener Weg, um zu neuen TE-Materialien zu gelangen, ist die Synthese von neuen Halbleitern mit kleinen Bandlücken ($< 0,5$ eV). Die „Güte“ eines Thermoelektrikums wird durch die Figure of Merit $Z = \alpha^2/(\kappa \rho)$ beschrieben. Die Schwierigkeit besteht in der Tatsache, dass der Seebeck-Koeffizient (α), die thermische (κ) und elektrische Leitfähigkeit (ρ) miteinander korreliert sind. Je größer die Bandlücke und damit der Seebeck-Koeffizient α , desto größer der elektrische Widerstand ρ , welcher sich durch Dotierung (Erhöhung der Ladungsträgerdichte) verringern lässt. Die thermische Leitfähigkeit setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: dem Anteil aus dem Elektronengas, κ_{el} , und dem Anteil der Gitterschwingungen (Phononen), κ_{ph} . In den meisten Halbleitern ist jedoch der von Phononen herrührende Anteil viel größer, weshalb sich für die Suche nach neuen Materialien die Elemente der 5. und 6. Periode eignen, welche mit tiefen Frequenzen schwingen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass ein großes Z wahrscheinlich in Verbindungen erhalten wird, die möglichst die folgenden Eigenschaften aufweisen [6]: eine hohe Kristallsymmetrie, eine große Anzahl von Schweratomen in der Elementarzelle (kleines κ_{ph}), „rattling“-Schwingungen (ein Bauelement schwingt in einem Käfig von anderen Elementen, führt zu einer geringeren Gitterwärmleitfähigkeit), geringe Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den Elementen (hohe Mobilität der Ladungsträger), eine Ladungsträgerkonzentration in der Größenordnung von $10^{19}/\text{cm}^3$, was meist durch Dotierung erreicht wird.

Ein Hauptgebiet der derzeitigen Forschung auf dem Gebiet der thermoelektrischen Materialien ist die Herstellung und die Charakterisierung von neuen Alkalimetall-Chalkogeniden. Diese Verbindungsklasse, weist eine große Strukturvielfalt auf [47]. Problematisch bei diesen halbleitenden Verbindungen ist jedoch der verhältnismäßig große elektrische Widerstand, bedingt durch die geringe Elektronegativität der Alkalimetalle und die daraus resultierende große Bandlücke. Zusätzlich wirkt sich die Streuung der Ladungsträger an den elektropositiven Atomrümpfen im Kristall nachteilig auf die Leitfähigkeit einer solchen Verbindung aus. Trotz dieser Aspekte sind auch einige Alkalimetall-Chalkogenide

mit vielversprechenden Eigenschaften synthetisiert worden, wie z. B. die Verbindung CsBi_4Te_6 [48].

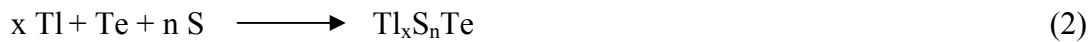
Die große Ähnlichkeit des (kristall)chemischen Verhaltens des Thalliums zu den Alkalimetallen macht dessen Einsatz in thermoelektrischen Materialien reizvoll. Zum Einen erscheint das Ersetzen der Alkalimetalle durch Thallium im Hinblick auf das Erreichen eines großen Z plausibel. Andererseits wirkt sich die deutlich größere Elektronegativität des Pseudo-Alkalimetalls vorteilhaft aus, um eine deutlich größere Mobilität der Ladungsträger und damit eine größere Leitfähigkeit zu erreichen. Weiterhin ist der Einbau von Schweratomen, die kleine Schwingungsfrequenzen haben, eine gängige Methode, um Verbindungen mit einer geringen Gitterwärmeleitfähigkeit herzustellen [6]. Zum Anderen könnte man eine ebenso große Strukturvielfalt für die Thalliumchalkogenide erwarten wie dies für die Alkalimetalle der Fall ist. Hier ist auch der Einfluss des freien $6s^2$ -Elektronenpaares zu berücksichtigen, welches stereochemisch aktiv sein kann und zu weiterer Strukturvielfalt führt. Ein wichtiger technischer Aspekt ist die Tatsache, dass die entsprechenden Thalliumverbindungen weitaus weniger hydrolyseempfindlich als ihre Alkalimetall-Analoga sind.

3.2 Präparation von Thalliumchalkogeniden

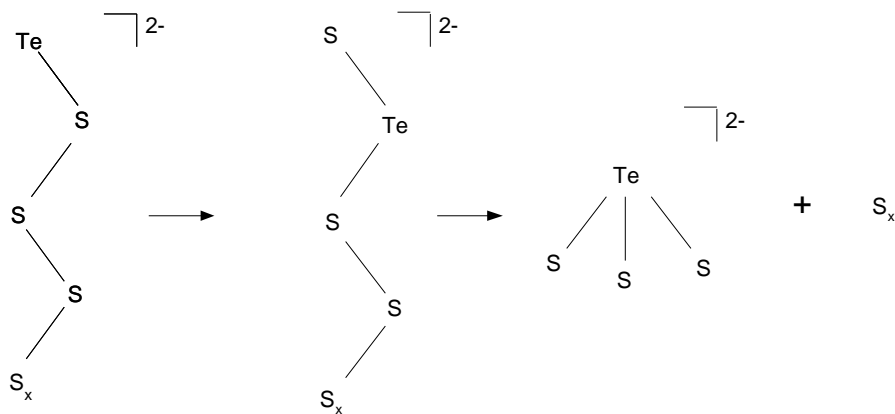
Thalliumchalkogenide lassen sich hauptsächlich auf drei verschiedenen Wegen synthetisieren:

1. Synthese aus gemischten Polychalkogenid-Schmelzen

Anorganische Schmelzen mit heteropolarem Charakter zeichnen sich durch ein gutes Lösungsvermögen für zahlreiche Substanzen aus. Das Schmelzen von Thalliumchalkogeniden zusammen mit einem weiteren Chalkogen oder die Schmelzen aus den entsprechenden Elementen führt zur Bildung von Polychalkogenidschmelzen nach Rgl. (1) und (2), die als Flussmittel für die Reaktion dienen, wobei das Flussmittel selbst an der Reaktion teilnehmen kann. Die Polychalkogenidschmelzen können auch durch das Zusammenschmelzen des elementaren Metalls mit den Chalkogenen erhalten werden [43].



In den S/Te-Schmelzen wird meist das TeS_3^{2-} -Anion gebildet, was bedeutet, dass eine gemischte S/Te-Polychalkogenidkette weniger begünstigt wird, was auf das unterschiedliche Redoxpotential beider Elemente zurückgeführt wird. Dies ist in Schema (1) veranschaulicht:



Schema 1. Redox-Reaktion zwischen Te und S in einer gemischten Polychalkogenid-Schmelze [43].

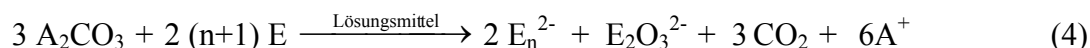
2. Hydrothermalsynthese ausgehend von sulfidhaltigen Lösungen

Polysulfide lösen sich gut im wässrigen Medium. Um die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu erhöhen, wird das entsprechende Metallsulfid bei Anwesenheit von Chalkogenen oder Chalkogeniden, (s. Rgl. 3), mit Wasser in einem Autoklaven oder in einer Glasampulle über den Siedepunkt erhitzt [49]. Je nach Lage im p - T -Diagramm kann das Lösungsmittel „überhitzt“, in einem „nahkritischen“ oder „überkritischen“ Bereich sein. Diffusionsprozesse der in Lösung befindlichen Spezies werden durch die stark verringerte Viskosität des Lösungsmittels deutlich beschleunigt. Erfahrungsgemäß ist ein Minimum der Löslichkeit von etwa 2 bis 5 % notwendig.



3. Solvothermalsynthese mittels Mineralisatoren

Durch die Verwendung eines Mineralisators kann die Löslichkeit der Ausgangsverbindungen, z. B. in Form von Alkalicarbonaten weiter erhöht werden, s. Rgl. (4) [38]. Häufig eingesetzte Mineralisatoren sind anorganische Ionen wie OH^- , Cl^- , S_x^{2-} , etc.



Dies ist besonders von Vorteil, wenn Lösungsmittel verwendet werden, die eine geringere Polarität als Wasser, wie z. B. Alkohole, aufweisen und damit ein schwächeres Lösungsvermögen von anorganischen Salzen besitzen.

3.2.1 Apparative Methoden

Da Thallium an der Luft schnell unter Bildung von Tl_2O_3 anläuft, werden die Präparationsschritte, wie das Einwiegen und Befüllen der Ampullen mit Thallium in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten durchgeführt. Um den luftempfindliche Reaktionsansatz auch außerhalb der Argon-Box handhaben zu können, wird eine Vakuum-Schutzgasapparatur benutzt, die wechselweise das Evakuieren und Fluten mit dem Schutzgas Argon erlaubt, welches aus der handelsüblichen Stahlflasche zunächst über ein Reinigungssystem geleitet wird. Die Apparatur dient auch zum Abschmelzen von evakuierten Ampullen. Das Vakuum ($p \sim 10^{-3}$ mbar) wird durch eine Drehschieberpumpe erzeugt.

Die Synthese der in diesem Teil der Arbeit untersuchten Verbindungen erfolgt einerseits durch die Umsetzung der elementaren Edukte in Quarzglasampullen. Diese werden unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen und einem Temperaturprogramm unterworfen. Dabei werden überwiegend pulverförmige Produkte erhalten.

Andererseits werden die Thiotellurate auch durch solvothermale Reaktion hergestellt, wobei meist Kristalle der Verbindung erhalten werden konnten. In dieser Arbeit wurde für die Solvothermalsynthesen stets Thallium(I)carbonat als Ausgangsverbindung verwendet, die als Nebenprodukte anfallenden Sulfate können mit Wasser aus dem Produktgemisch ausgewaschen werden.

3.3 Thallium(I)oxotellurat(IV) β - Tl_2TeO_3

3.3.1 Herstellung

Die Verbindung entstand bei der Umsetzung von Tl_2CO_3 mit Te in absolutiertem Methanol zunächst als Nebenprodukt in geringer Menge. Ein röntgenographisch phasenreines Produkt lässt sich aus Thallium(I)carbonat und Tellurdioxid im Verhältnis 1:1 herstellen. Die Verwendung von absolutiertem Lösungsmittel ist wichtig, da sonst $\text{Tl}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ gebildet wird, in welchem kondensierte TeO_3 -Einheiten vorliegen.

130,0 mg ($2,77 \cdot 10^{-4}$ mol) Thallium(I)carbonat und 44,3 mg ($2,77 \cdot 10^{-4}$ mol) TeO_2 werden in einer Duranglasampulle mit 0,5 ml absolutiertem Methanol versetzt. Die Ampulle wird mehrmals unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert und mit Argon gespült und schließlich unter Vakuum zugeschmolzen. Die Ampulle wird mit 10°C/h auf 60°C und anschließend mit 2°C/h auf 160°C aufgeheizt. Nach 96 Stunden wird mit 1°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält bräunliche, teils knollige Kristallaggregate von β - Tl_2TeO_3 .

3.3.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 38. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von β -Thalliumtellurat(IV).

Verbindung	β -Thallium(I)tellurat(IV)
Summenformel	Tl_2TeO_3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten (IPDS) a /pm	897,5(2)
b /pm	485,34(6)
c /pm	1188,4(2)
$\beta/^\circ$	109,67(2)
Gitterkonstanten (Pulver) a /pm	896,0(8)
b /pm	486,8(9)
c /pm	1188(1)
$\beta/^\circ$	109,54(9)
Indizierte Linien	12
Zellvolumen / \AA^3	487,5
Z	4
$F(000)$	952
$M/(\text{g mol}^{-1})$	584,43
berechnete Dichte /(g cm^{-3})	7,962
Kristallabmessungen /mm	0,2 x 0,1 x 0,7
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient μ ($\text{MoK}\alpha$)/ cm^{-1}	717,6
Extinktionskoeffizient	0,00398

Tabelle 38. (Forts.) Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von β -Thalliumtellurat(IV).

Wichtung a/b	0,069500/0,000000
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,0409 / 0,2852
Scan-Methode	ω -Scan
2θ -Messbereich /°	4,8 bis 56,3
(hkl)-Messbereich	(-11,-6,-15) bis (11,6,15)
Reflexe gemessen	4363
unabhängig	1178
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	817
R_{int}	0,0788
Anzahl Parameter	56
R_1	0,0410
R_1 (alle Daten)	0,0594
wR_2	0,1072
wR_2 (alle Daten)	0,1146
S	0,962
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	3,92/-4,75

Tabelle 39. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter /pm² für β -Tl₂TeO₃.

Atom	Wyckhofflage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	8a	1	0,50524(6)	0,2351(2)	0,88413(6)	0,0216(2)
Tl2	32e	1	0,1894(1)	0,7322(2)	0,81325(6)	0,0223(2)
Te1	96g	1	0,1674(1)	0,2503(2)	0,57483(9)	0,0155(3)
O1	96g	1	0,0941(1)	0,198(2)	0,7034(1)	0,029(3)
O2	96g	1	0,3859(1)	0,199(2)	0,6600(1)	0,026(2)
O3	96g	1	0,1698(1)	0,635(2)	0,5744(1)	0,032(3)

Tabelle 40. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} /(10⁻⁴ pm²) von β -Tl₂TeO₃.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0220(4)	0,0225(4)	0,0213(4)	0,010(2)	0,0087(3)	-0,0007(2)
Tl2	0,0175(3)	0,0234(4)	0,0248(4)	0,0001(2)	0,0058(3)	0,0010(2)
Te1	0,0157(4)	0,0131(5)	0,0176(6)	-0,0005(4)	0,0055(4)	0,0006(3)
O1	0,028(6)	0,038(7)	0,023(6)	0,008(5)	0,012(5)	0,000(5)
O2	0,010(4)	0,033(6)	0,037(7)	0,004(3)	0,010(5)	0,003(4)
O3	0,037(7)	0,018(6)	0,040(8)	0,003(5)	0,013(6)	-0,004(5)

3.3.3 Kristallstruktur

β - Tl_2TeO_3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Kristallstruktur lässt sich formal durch Tl^+ -Kationen und isolierte TeO_3^{2-} -Anionen beschreiben (s. Abb. 35). Die TeO_3^{2-} -Anionen können als trigonale Pyramiden mit Tellur an der Spitze aufgefasst werden. Mit fast identischen Te-O-Bindungslängen und mit O-Te-O-Winkeln von $97,0(5)^\circ$ bis $98,3(5)^\circ$ hat das komplexe Anion annähernd C_{3v} -Symmetrie.

Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Tl-Atome haben jeweils 4 O-Atome mit Abständen von 248,94(5) bis 289,78(3) pm als nächste Nachbarn, mit welchen sie TlO_4 -Baueinheiten bilden. Die TeO_3^{2-} -Anionen können dabei mit einem oder mit zwei Sauerstoffatomen (chelatisierend) an ein Thalliumzentrum koordinieren (s. Abb. 36 rechts). Die so entstehenden verzerrten quadratischen Pyramiden mit Tl an der Spitze sind mit den TeO_3 -Einheiten über gemeinsame Ecken und Kanten zu gewellten schichtartigen Anordnungen von Tl_2TeO_3 parallel [110] verknüpft (s. Abb. 36 links). Bei einem Van-der-Waals-Abstand von 290 pm für die Tl-O-Bindung [23] kann man für die Tl(2)-Atome eine [4+1]-Koordination annehmen, da es im Abstand von 323,26(6) ein weiteres O-Atom koordiniert, welches der kürzeste Abstand zwischen Tl und O Atomen aus verschiedenen Schichten ist. Somit werden die beschriebenen Schichten entlang [001] zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In den Raum zwischen den Schichten ragen vermutlich die freien Elektronenpaare der Tellur- und Thalliumatome. Die kürzesten Thallium-Thallium-Abstände innerhalb einer gewellten Schicht betragen 359,96(6) und 362,32(5) pm, zwischen zwei Atomen aus benachbarten Schichten 360,49(6) und 372,2(1) pm.

Die Sauerstoffatome sind jeweils von 3 Thalliumkationen umgeben, im Fall von O3 handelt es sich um eine [2+1]-Koordination (s. Abb. 45 in Abschnitt 3.3.6.2).

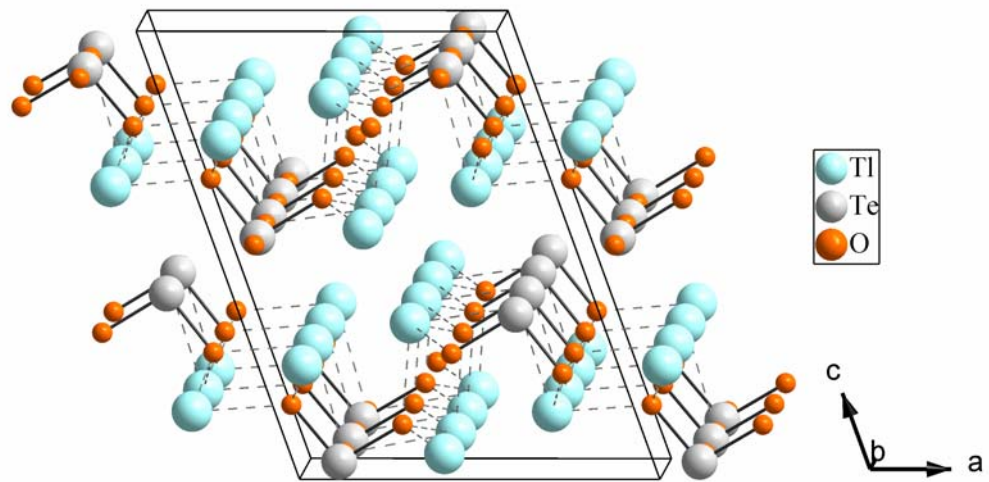


Abbildung 35. Projektion der Kristallstruktur von β - Tl_2TeO_3 entlang $[010]$.

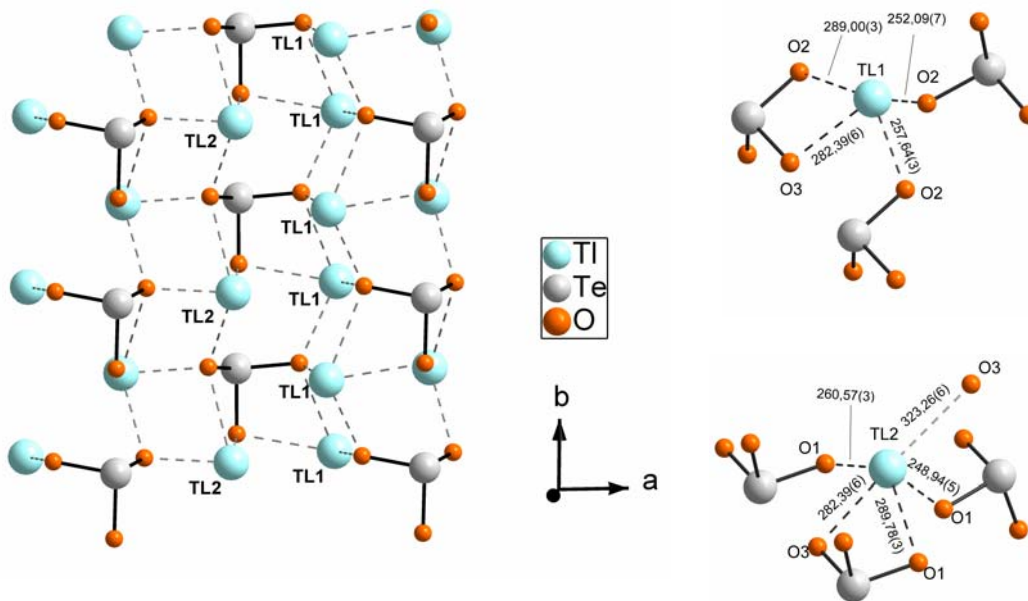


Abbildung 36. links: Aufsicht auf die ecken- und kantenverknüpften TeO_3 - und der TlO_4 -Baueinheiten zu Schichten parallel $[110]$ in β - Tl_2TeO_3 ; rechts: Tl-Koordination durch die Sauerstoffatome der TeO_3 -Einheiten.

3.3.4 Pulverdiffraktometrie

Die Phasenreinheit sowie die Richtigkeit der Einkristallstrukturanalyse kann pulverdiffraktometrisch bestätigt werden (s. Abb. 37).

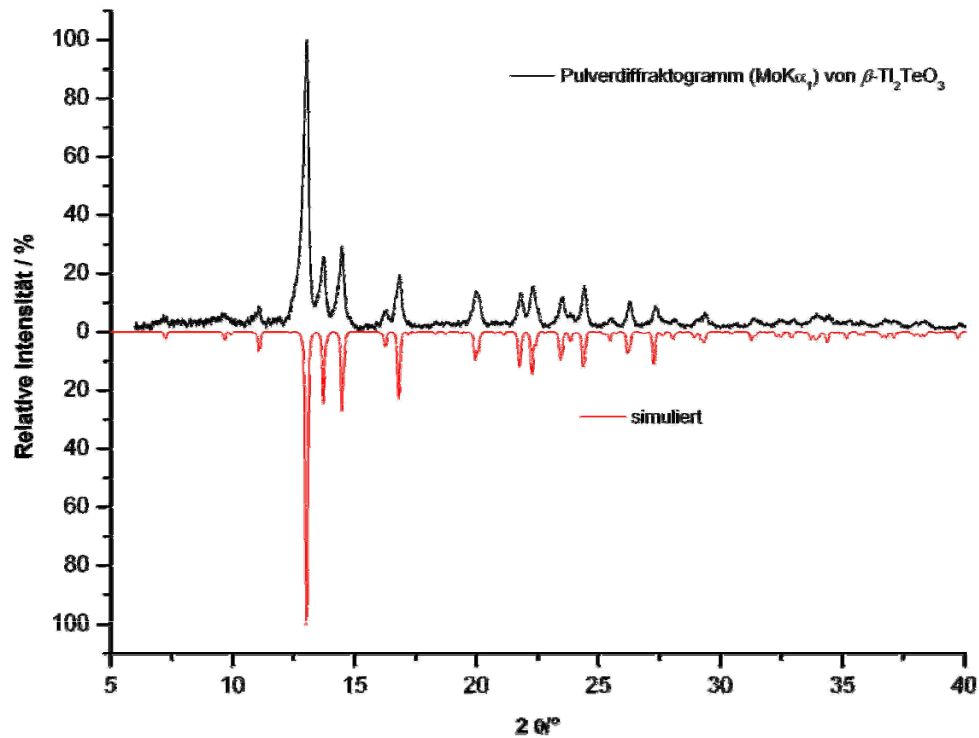


Abbildung. 37. Vergleich des gemessenen (schwarz) und theoretisch berechneten (rot) Pulverdiffraktogramms ($\text{MoK}\alpha_1$) von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$.

3.3.5 Infrarot-/Ramanspektroskopie

$\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ zeigt ein ähnliches Raman-Spektrum wie $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ [50]. In Tab. 42 sind die Schwingungsbanden der Raman-Spektren für beide Modifikationen gegenübergestellt.

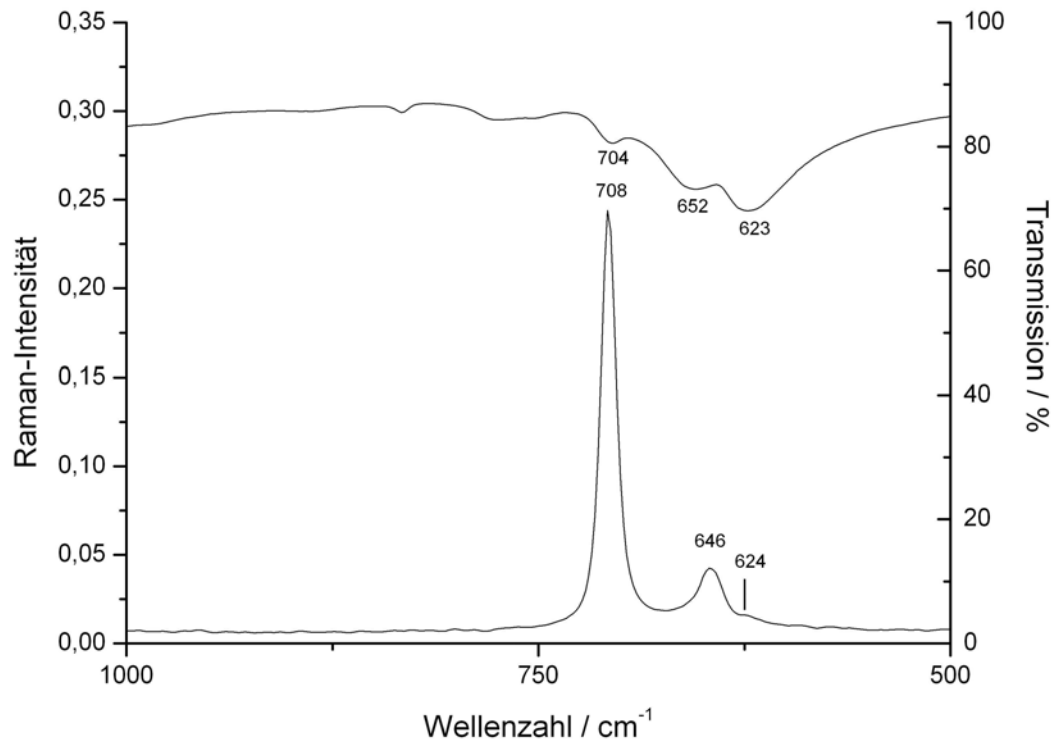


Abbildung 38. Raman- (unten) und MIR-Spektrum (oben) von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$.

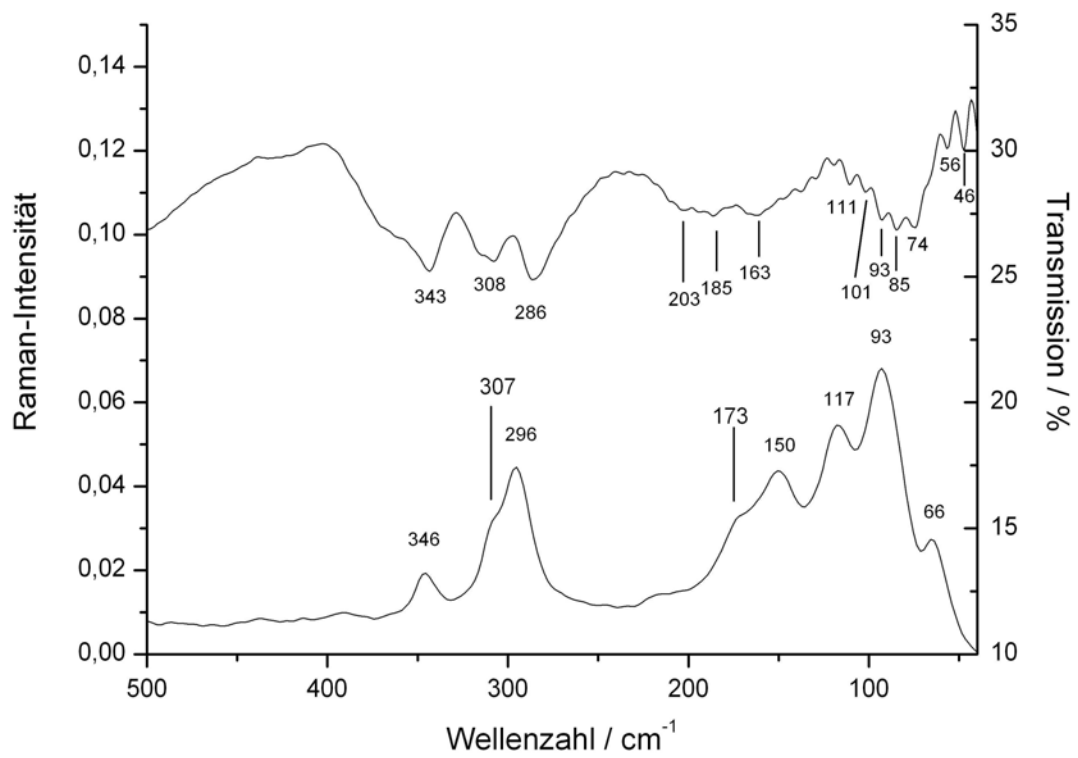


Abbildung 39. Raman- (unten) und FIR-Spektrum (oben) von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$.

Tabelle 41. Zuordnung der Schwingungsbanden im MIR-Spektrum von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$.

Wellenzahl /cm ⁻¹ *	Intensität	Zuordnung
704	w	ν_s (Te-O)
652	m, br	ν_{as} (Te-O)
623	m, br	ν_{as} (Te-O)

* Die schwachen Banden im Bereich von 833 bis 753 cm⁻¹ stammen wahrscheinlich von geringen Mengen Carbonat in der Probe.

Tabelle 42. Zuordnung der Schwingungsbanden im Raman-Spektrum von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ analog $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ nach [50].

$\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$		$\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$			
Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität	Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung	
708	s	724	s	ν_s (Te-O), aufgespaltene A ₁ -Mode	ν (Te-O), A _g
		705	m		ν (Te-O), B _{1g} , B _{2g} , B _{3g}
646	m	677	vw	ν_{as} (Te-O), aufgespaltene E-Mode	
624	vw	650	w		
		635	m		
346	w	300-370	br, w	δ (O-Te-O)	δ (O-Te-O), A _g
307	sh				
296	m				
173	sh	189	w	Tl-O	
150	m, br	150	w, br		
117	m	100	sh		
93	m	92	m, br		
66	w				

Tabelle 43. Zuordnung der Schwingungsbanden im FIR-Spektrum von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$.

Wellenzahl /cm ⁻¹	Intensität	Zuordnung
343	m, sh	δ (O-Te-O)
308	m	δ (O-Te-O)
286	m	δ (O-Te-O)
203	m	Tl-O
185	m	Tl-O
163	m	Tl-O
111-74	m, br	Tl-O
56	m	Tl-Te
46	m	Tl-Te

Die pyramidale TeO_3^{2-} -Einheit hat annähernd C_{3v} -Symmetrie. Die Abweichungen von der idealen pyramidalen Gestalt nur gering, so dass die Streck- und Deformationsschwingungen des Anions durch die $A_1 + E$ Schwingungsmoden eines pyramidalen Moleküls. Im Raman-Spektrum liegen die A- und die E-Moden bei 708 cm^{-1} und 624 cm^{-1} , wobei sich letztere Schwingung nur als eine schwache Schulter bemerkbar macht. Dagegen sind im MIR-Spektrum in diesem Bereich 3 Banden deutlich aufgelöst. Aus gitterdynamischen Rechnungen [50] resultieren die folgenden Symmetrieeigenschaften für das Raman-Spektrum von $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$: $18 A_g + 18 B_{1g} + 18 B_{2g} + 18 B_{3g} + 18 A_u + 17 B_{1u} + 17 B_{2u} + 17 B_{3u}$. Das Raman-Spektrum von $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ sieht ähnlich aus, jedoch lassen sich nicht alle Banden entsprechend der α -Modifikation zuordnen. Als Unterschiede sind zu erwähnen:

1) Die intensivste sowie hochfrequenteste Bande bei 724 cm^{-1} , die man der symmetrischen Streckschwingung der TeO_3 -Einheit zuordnen kann, findet man in der β -Modifikation bei einer etwas tieferen Wellenzahl von 708 cm^{-1} , wobei die Bande keine Aufspaltung zeigt wie im $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$. Dies spiegelt sich in der geringeren Abweichung der TeO_3^{2-} -Einheit von der C_{3v} -Symmetrie in der β -Modifikation im Vergleich zur α -Form wider. Dazu kommt, dass die Sauerstoffatome in der β -Modifikation jeweils von drei Thalliumkationen umgeben sind, während im $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ die Koordinationszahl 4 (O1 und O2) und 2 (O3) ist (s. Abb. 45 in Abschnitt 3.3.6.2).

2) Die Raman-Banden bei 346 cm^{-1} und 296 cm^{-1} (343 cm^{-1} , 308 cm^{-1} und 286 cm^{-1} im FIR-Spektrum) stammen von Te-O-Deformationsschwingungen der TeO_3 -Pyramiden. Im Bereich von 200 bis 120 cm^{-1} liegen die Tl-O-Schwingungen. Ein deutlicher Unterschied zum Raman-Spektrum des $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ ist, dass unterhalb von 200 cm^{-1} der Bereich, in den die Tl-O-Banden fallen, verbreitert ist. Tatsächlich variieren die Tl-O-Abstände im thermodynamisch stabilen $\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ im Bereich von $250,8(8)$ bis $306(1)1\text{ pm}$, wohingegen sie im $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ in einem weiteren Bereich von $248,94(5)$ und $323,26(6)$ liegen. Die Schwingungen unterhalb von 100 cm^{-1} sind den Tl-Te-Schwingungen oder interpyramidalen O-O-Schwingungen zuzuordnen.

3.3.6 Phasenübergang von monoklinem β - Tl_2TeO_3 in orthorhombisches α - Tl_2TeO_3

Die monokline Modifikation ist bei Raumtemperatur metastabil, bei 430 ± 10 °C wird am Einkristall eine Phasenumwandlung in die höhersymmetrische orthorhombische α -Form beobachtet.

3.3.6.1 Kristallstruktur von α - Tl_2TeO_3 [50]

α - Tl_2TeO_3 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pban* (Nr. 50) mit $a = 16,60(1)$ Å, $b = 11,078(6)$ Å, $c = 5,238(8)$ Å, $Z = 8$ und einer berechneten Dichte $\rho(\text{ber.}) = 8,059$ g/cm³, wie in Abb. 40 gezeigt. In der Verbindung sind TlO_x -Polyeder und TeO_3^{2-} -Einheiten wie im β - Tl_2TeO_3 über Ecken und Kanten zu gewellten Schichten verknüpft. Die Thallium-Kationen liegen hier sowohl dreifach als auch vierfach koordiniert als $\text{Tl}(1)\text{O}_4^-$ bzw. als $\text{Tl}(2)\text{O}_3^-$ -Einheiten vor (s. Abb. 41). Die TeO_3 -Pyramiden unterscheiden sich in ihren interatomaren Abständen und Winkeln nur geringfügig von denen im β - Tl_2TeO_3 . Die Geometrie der $\text{TlO}_3/\text{TlO}_4$ -Einheiten zeigt jedoch einige deutliche Unterschiede. Ähnlich wie im β - Tl_2TeO_3 sind die TlO_4^- und TlO_3^- -Einheiten über gemeinsame Ecken und Kanten mit den TeO_3 -Einheiten zu Tl_2TeO_3 -Schichten verknüpft. Die Sauerstofflagen haben in der α -Modifikation unterschiedliche Koordinationszahlen bezogen auf Tl. O1 und O2 sind von 4 Tl-Atomen verzerrt quadratisch-planar umgeben. Dem O1-Atom lässt sich eine [3+1]-Koordination und O2 eine [2+2]-Koordination zuschreiben. O3 hat eine Koordinationszahl bezüglich Tl von 2.

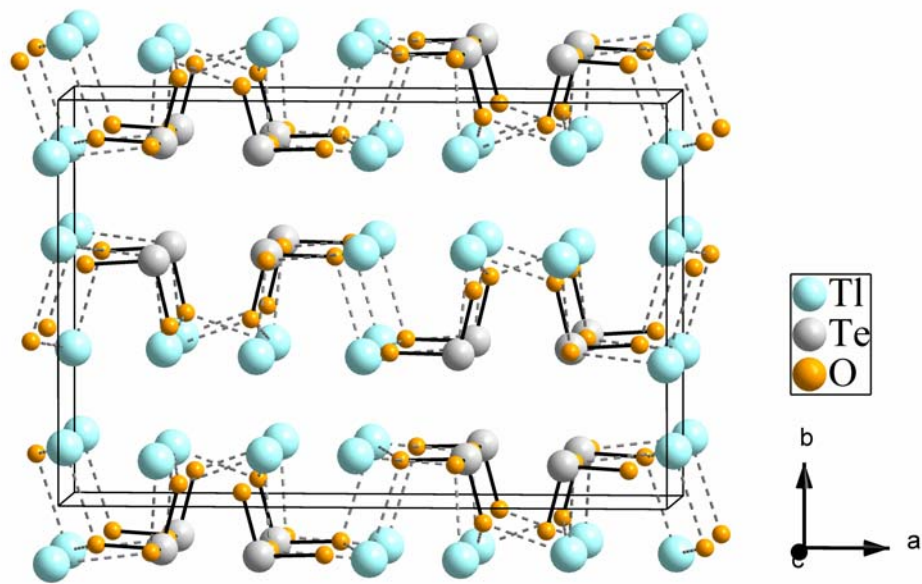


Abbildung. 40. Kristallstruktur von α - Tl_2TeO_3 entlang $[001]$.

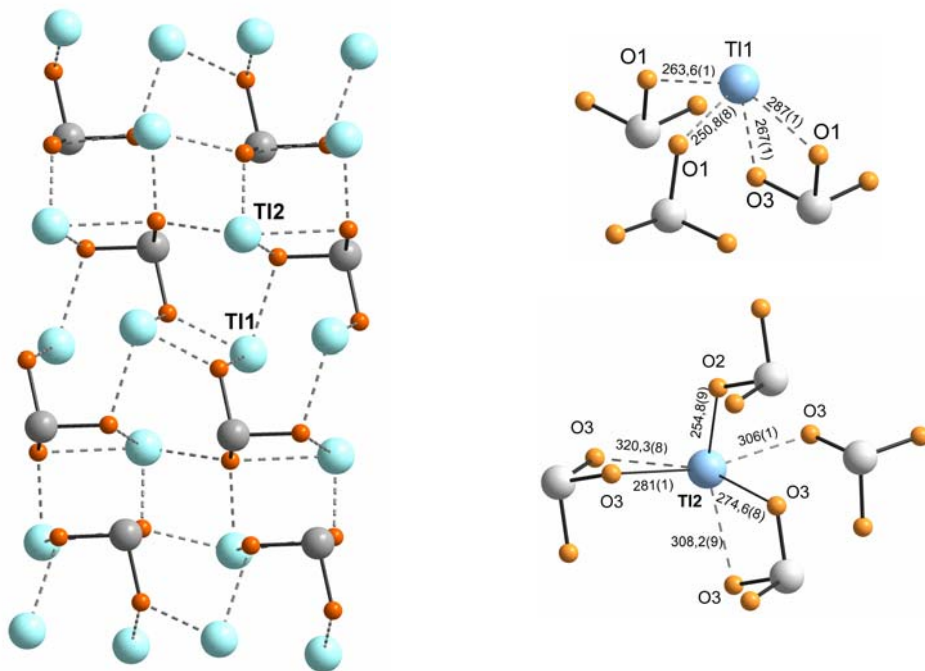


Abbildung 41. Links: Kristallstruktur von α - Tl_2TeO_3 entlang $[010]$ mit Blick auf die gewellten Schichten; rechts: Tl-Koordination mit Tl-O-Abständen in pm.

3.3.6.2 Phasenumwandlung

Es handelt sich um einen monotropen Phasenübergang, da die α -Form beim Abkühlen bestehen bleibt. Am Pulver konnte mittels DSC kein Phasenübergang detektiert werden, da die Substanz auch bei geringen Heizraten schon bei ca. 380 °C schmilzt und anschließend in der orthorhombischen Modifikation auskristallisiert. Möglicherweise liegt die Ursache in der mechanischen Vorbehandlung beim Zerteilen und Verreiben der Kristallzusammenschlüsse, wie es für Trydimit beschrieben wurde [51], oder es liegt eine geringe Verunreinigung mit Edukten vor, die im Pulverdiffraktogramm nicht nachzuweisen sind. Die Entwicklung der Gitterkonstanten a , b und c und des molaren Volumens V/Z mit der Temperatur ist in Abb. 44 dargestellt. Das molare Volumen lässt sich durch zwei Geraden anpassen, allerdings wurde am Knickpunkt keine Phasenumwandlung beobachtet. Die Unstetigkeit bei 430 °C zeigt deutlich eine Phasenumwandlung an. Die Entwicklung der anisotropen Temperaturfaktoren ist in Abb. 47 dargestellt. Die orthorhombische Modifikation von Ti_2TeO_3 in einkristalliner Form schmilzt oberhalb von 510 °C.

Tabelle 44. Entwicklung der Gitterkonstanten, des Volumens V und des Verhältnisses V/Z mit der Temperatur beim Phasenübergang von β - Ti_2TeO_3 in α - Ti_2TeO_3 aus der Einkristallstrukturanalyse.

Temperatur /°C	a /pm	b /pm	c /pm	β /°	V /Å ³	(V/Z) /Å ³
25	897,5(2)	485,34(6)	11,885(2)	109,68(2)	487,5(2)	121,9
75	898,1(2)	485,72(6)	1189,5(3)	109,68(2)	488,6(2)	122,2
150	898,4(2)	486,22(6)	1191,5(2)	109,58(2)	490,4(1)	122,6
225	899,5(9)	487,09(6)	1193,1(3)	109,56(2)	492,6(1)	123,2
300	901,0(3)	488,41(7)	1196,1(3)	109,73(3)	495,5(2)	123,9
350	901,8(2)	489,35(6)	1197,1(3)	109,62(3)	497,06(2)	124,4
375	902,2(2)	489,76(6)	1198,0(3)	109,58(3)	498,7(2)	124,7
400	902,5(2)	490,09(7)	1198,97(0)	109,55(3)	499,7(1)	124,9
410	903,1(2)	490,42(7)	1199,0(3)	109,62(3)	500,2(2)	125,1
420	902,4(5)	490,2(1)	1201,1(5)	109,44(5)	501,0(9)	125,3
430	903,1(3)	490,7(1)	1201,0(5)	109,68(5)	501,1(3)	125,3
440	528,8(1)	1124,4(3)	1679,5(2)	90	998,55(4)	124,8
450	528,9(1)	1125,5(3)	1677,8(3)	90	998,7(3)	124,8
25	524,17(8)	1109,4(2)	1664,6(2)	90	968,0(3)	121,0

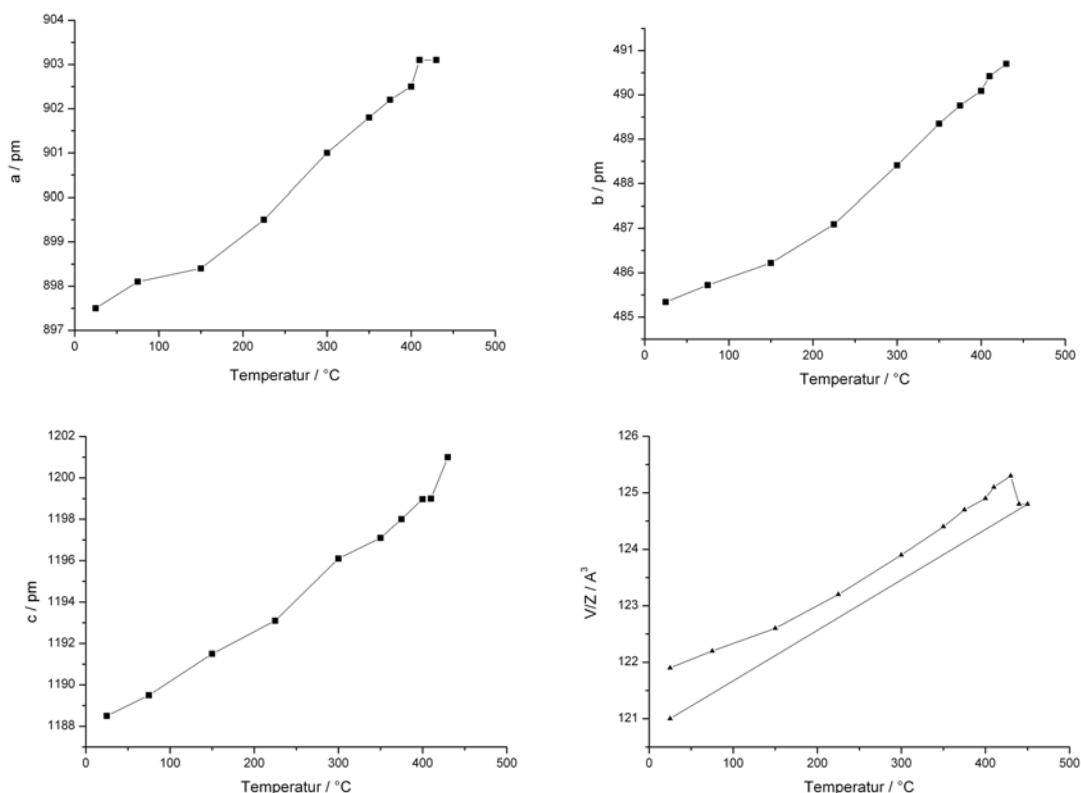


Abbildung 42. Entwicklung der Gitterparameter in $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ und des molaren Volumens mit der Temperatur.

Die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb der TeO_3 -Einheiten bleiben während des Phasenübergangs praktisch erhalten (s. Tab. 45). Die Umwandlung kann formal durch eine relative Bewegung der Ebenen $(-\frac{1}{4} \ 0 \ 1)$, $(-\frac{1}{3} \ 0 \ \frac{4}{3})$, $(-\frac{1}{2} \ 0 \ 2)$ und $(-1 \ 0 \ 4)$ in der monoklinen Elementarzelle beschrieben werden. In Abb. 43 sind beispielhaft zwei dieser Ebenen eingezeichnet. Die gegenseitige Bewegung der Ebenen kann dabei auf zwei Arten erfolgen, einmal durch gegenseitige horizontale Verschiebung der Ebenen (schwarze Pfeile in Abb. 44) oder andererseits durch gegenseitiges Durchdringen von zwei übereinanderliegenden Schichten, (z.B. die Ebenen 2 und 3), wie die blauen Pfeile in Abb. 44 zeigen, während die anderen beiden relativ zu ihnen in Ruhe bleiben, so dass die in der schematischen Abb. 44 rechts dargestellte Anordnung erreicht wird. Die Anordnung der in c -Richtung aufgereihten TeO_3^{2-} -Einheiten in der α -Modifikation, so dass die Spitzen der Tellurateinheiten von vier benachbarten TeO_3^{2-} -Reihen entlang $[001]$ auf die gemeinsame Achse der Reihen ausgerichtet sind, kann durch eine gegenseitige räumliche Umorientierung der Tellurat-Einheiten durch Rotation erfolgen.

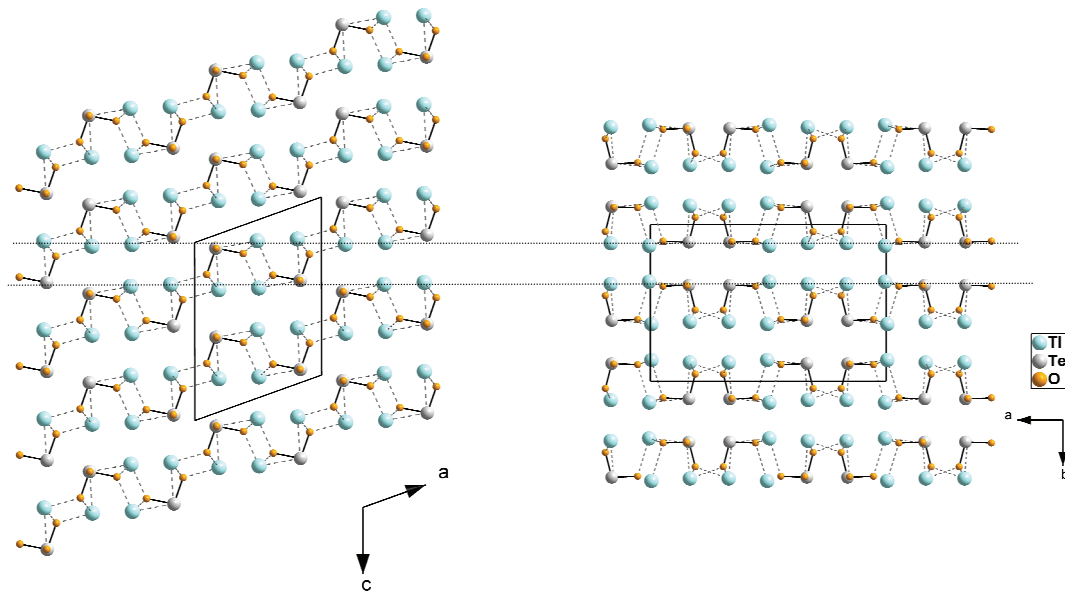


Abbildung 43. Phasenübergang von β - Tl_2TeO_3 (links) in α - Tl_2TeO_3 (rechts).

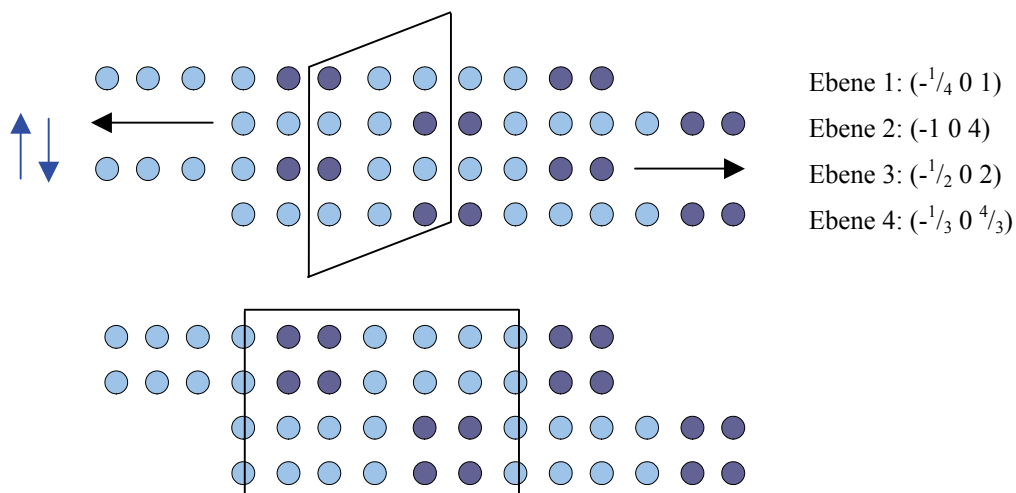


Abbildung 44. Schematische Anordnung der Tl- (hellblau) und Te-Atome (grau) in β - Tl_2TeO_3 (oben) in α - Tl_2TeO_3 (unten) entlang der b - bzw. c -Achse.

Deutliche Veränderungen sind in der Tl-Koordinationssphäre zu beobachten. In der monoklinen β -Modifikation sind die Tl-Kationen von jeweils 4 Sauerstoffatomen im Abstand von 252,09(7) bis 289,78(3) pm (durchschnittl. 270,3 pm). Im Fall der Tl(2)-Atome kann man eine [4+1]-Koordination annehmen, da es von vier Sauerstoff-Atomen mit Abständen von 248,94(5) pm bis 289,78(3) pm (durchschnittl. 270,4 pm) und einem Sauerstoffatom im Abstand von 322,6(6) pm umgeben ist. Die Umwandlung in die orthorhombische α -Mo-

difikation findet unter Erhöhung der Koordinationszahl am Thallium bei gleichzeitiger Vergrößerung der Tl-O-Abstände statt. Für die Thalliumatome ergeben sich dann, unter Berücksichtigung des Van-der-Waals-Abstandes von 290 pm, $\text{Tl}(1)\text{O}_4$ - sowie $\text{Tl}(2)\text{O}_3$ -Einheiten. Die durchschnittlichen Tl-O-Abstände liegen bei 267,0 bzw. bei 270,1 pm. Bezieht man die drei nächsten Nachbarn in Abständen von 306,1, 317,6 und 324,8 pm ein, ergibt sich für Tl(2) in der orthorhombischen Modifikation eine $[3+3]$ -Koordination mit einem durchschnittlichen Tl-O-Abstand von 290,9 pm (s. Abb. 45).

Bei der Umwandlung von der monoklinen Tieftemperaturmodifikation erfährt die erste Koordinationssphäre der Tl-Kationen eine deutliche Änderung. Beim Übergang von einer 4- und einer $[4+1]$ -Koordination in eine 4- und eine $[3+3]$ -Koordination müssen Bindungen getrennt und an anderer Stelle neu gebildet werden. Für einen derartigen Übergang ist mit einer großen Aktivierungsenergie zu rechnen, was sich in der verhältnismäßig hohen Umwandlungstemperatur, welche bei ca. 85 % der Schmelztemperatur liegt, bestätigt. Dass es sich um eine irreversible Phasenumwandlung handelt, bei der die Symmetrie nicht erhalten bleibt, zeigt auch die Tatsache, dass die Raumgruppen P_{21} (Nr. 50) und $P2_1/n$ (Nr.14) in keiner direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung miteinander stehen.

Die Koordination der Sauerstoffatome durch Thallium ändert sich beim Übergang von der monoklinen in die orthorhombische Form von 3 auf 4 (für O1 und O2) und 2 (für O3), wie in Abb. 45 gezeigt.

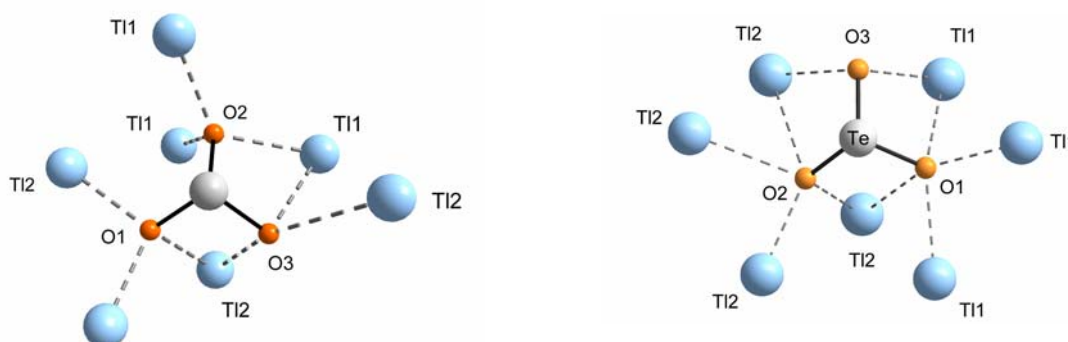


Abbildung 45. Sauerstoffkoordination in monoklinem β - Tl_2TeO_3 (links) und orthorhombischen α -(rechts).

Tabelle 45. Ausgewählte Atomabstände /pm und -winkel /° in α - und β - Tl_2TeO_3 .

$\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$		$\alpha\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$ [50]	
Te1 O1	187,61(4)	Te1 O2	186,8(8)
Te1 O2	189,62(5)	Te1 O3	187,1(1)
Te1 O3	186,58(2)	Te1 O1	187,7(9)
Tl1 O2	252,09(7)	Tl1 O1	250,8(8)
Tl1 O2	257,64(3)	Tl1 O1	264(1)
Tl1 O3 (chel.)	282,39(6)	Tl1 O3	266(1)
Tl1 O2 (chel.)	289,00(3)	Tl1O1	287(1)
Tl2 O1	248,94(5)	Tl2 O2	254,8(9)
Tl2 O1	260,57(3)	Tl2 O3	274,6(8)
Tl2 O3 (chel.)	282,39(6)	Tl2 O3	281(1)
Tl2 O1 (chel.)	289,78(3)	Tl2 O3	306(1)
Tl2 O3	323,26(6)	Tl2 O3	308,2(9)
Tl1 Tl2	359,96(6)	Tl2 O3	320,3(8)
Tl1 Tl1 (zwischen Schichten)	360,49(6)	Tl1 Tl2	373,4(2)
Tl1 Tl2	362,32(5)	Tl1 Tl1	375,9(2)
Tl2 Tl1 (zwischen Schichten)	372,2(1)	Tl2 Tl2	358,2(2)
O3 Te1 O1	98,3(5)	Tl2 Tl2 (zwischen Schichten)	371,1(2)
O3 Te1 O2	97,0(5)	O2 Te O3	98,2(4)
O1 Te1 O2	97,5(5)	O2 Te O1	98,0(5)
O2 Tl1 O2	84,4(3)	O3 Te O1	96,3(5)
O1 Tl2 O1	82,1(3)	O1 Tl1 O1	74,3(4)
O2 Tl2 O3	80,3(3)	O1 Tl1 O3	77,9(3)

* Summe des Tl-O-Van-der Waals-Radius: 290 pm [23]

Die Sauerstoffatome der TeO_3 -Einheiten zeigen im Laufe der Temperaturerhöhung stark anisotrope Auslenkungsparameter (s. Abb. 47). Die Elektronendichte von O3 verteilt sich parallel zur (101)-Ebene, wobei sie in [100]-Richtung gestreckt ist. Die Elektronendichte am O1 ist in [010]-Richtung gestreckt. Das Auslenkungsellipsoid an O2 zeigt erst ab 200 °C zunehmend eine Streckung entlang [010]. Die Sauerstoffatome sind jeweils von drei Thalliumatomen umgeben. O1 und O2 haben dabei annähernd eine trigonal planare Umgebung, während O3 T-förmig von Tl-Atomen koordiniert ist (s. Abb. 46). Das Ellipsoid zeigt entsprechend die größte Auslenkung in die koordinativ ungesättigte Richtung. Ein Verkippen oder eine gegensinnige Rotation dieser Einheiten ist jedoch nicht eindeutig aus der Form und Lage der Ellipsoide zu erkennen. Die anisotropen Temperaturfaktoren bei 430 °C kurz vor dem Phasenübergang müssen mit Vorsicht betrachtet werden, da bei der Verfeinerung keine optimalen Gütefaktoren erreicht werden konnten. Die Thalliumatome zeigen

bei einer Betrachtung von graphisch dargestellten Ellipsoiden eine anisotrope Elektronendichteverteilung. Diese verteilt sich für die Tl(1)-Atome mit zunehmender Temperatur in den beschriebenen Ebenen 1-4. Die Atome auf der Tl(2)-Lage hingegen, die leicht oberhalb und unterhalb der Ebenen sitzen, haben senkrecht dazu in Richtung $[010]$ ausgedehnte Auslenkungsellipsoide.

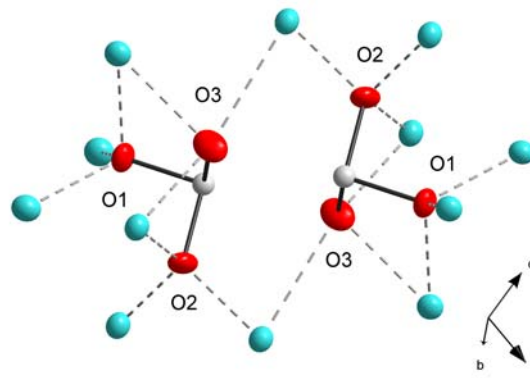


Abbildung 46. Auslenkungsellipsoide der Sauerstoffatome und Sauerstoffkoordination in den TeO_3 -Einheiten in $\beta\text{-Tl}_2\text{TeO}_3$. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %.

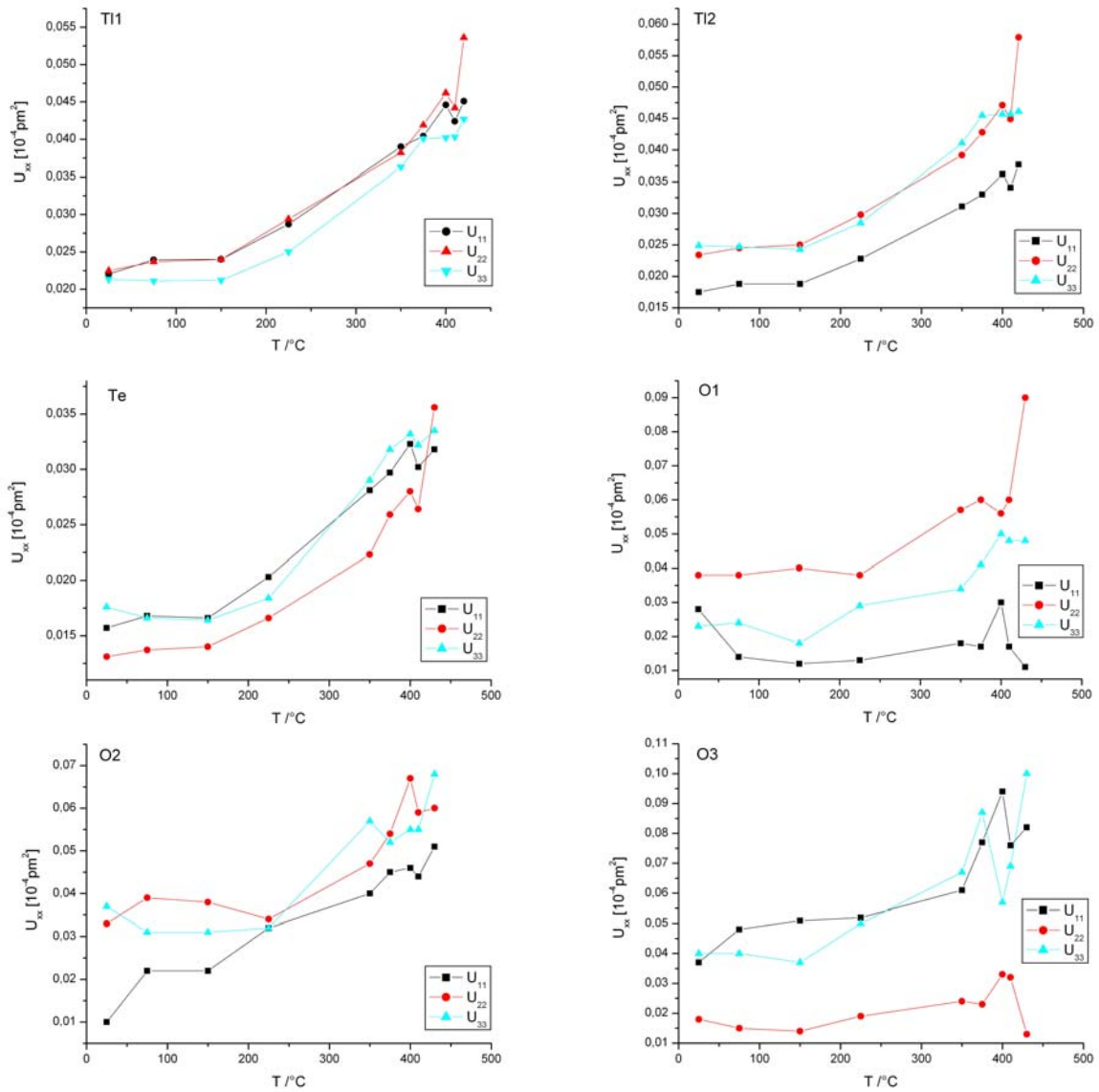


Abbildung 47. Entwicklung der anisotropen Auslenkungsparameter U_{11} , U_{22} und U_{33} mit der Temperatur in β - Tl_2TeO_3 von links oben nach rechts unten: Tl(1), Tl(2), Te, O(1), O(2), O(3).

3.4 Thallium(I)thiotellurat(IV) Tl_2TeS_3

3.4.1. Herstellung

0,300 g ($1,47 \cdot 10^{-3}$ mol) Thallium, 0,094 g ($7,37 \cdot 10^{-4}$ mol) Tellur und 0,701 g ($2,19 \cdot 10^{-3}$ mol) gelber Schwefel wurden in einer Quarzglasampulle mit 10 K/h auf 220 °C erhitzt und mit 2 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt wurde ein graues Pulver von Tl_2TeS_3 erhalten, welches fein zerrieben einen braunvioletten Farbton hat.

Einkristalle der Verbindung wurden durch Reaktion von 0,050 g ($1,07 \cdot 10^{-4}$ mol) Tl_2CO_3 , 0,200 g ($2,53 \cdot 10^{-4}$ mol) Tl_2Te_3 und 0,106 g ($33,1 \cdot 10^{-4}$ mol) Schwefel mit 0,4 ml Methanol versetzt in einer Duranglasampulle erhalten. Die Ampulle wird mehrmals unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff evakuiert, mit Argon gespült und schließlich unter Vakuum zugeschmolzen. Die Ampulle wird mit 10 °C/h auf 60 °C, dann mit 1 °C/h auf 160 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 4 Tage belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden rechteckige metallische, rötlich durchscheinende Kristalle von Tl_2TeS_3 erhalten. Als Nebenprodukt wird $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhalten, welches sich mit 60 °C warmen Wasser aus dem Reaktionsprodukt auswaschen lässt, sowie gelbe Kristalle von überschüssigem Schwefel.



Abbildung 48. Rechteckige Tl_2TeS_3 -Kristalle aus der solvothermalen Synthese mit den Nebenprodukten bzw. Edukten $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und gelbem Schwefel.

3.4.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 46. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Thallium(I)thiotellurat(IV).

Verbindung	Thallium(I)thiotellurat(IV)
Summenformel	Tl ₂ TeS ₃
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten (IPDS)	
<i>a</i> /pm	815,08(9)
<i>b</i> /pm	1349,8(2)
<i>c</i> /pm	597,8(2)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Gitterkonstanten (Pulver)	
<i>a</i> /pm	816,0(4)
<i>b</i> /pm	13,477(7)
<i>c</i> /pm	5,974(3)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Zellvolumen /Å ³	657,7(2)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1048
<i>M</i> /(g mol ⁻¹)	632,56
berechnete Dichte /(g cm ⁻³)	6,389
Kristallabmessungen /mm	0,2 x 0,2 x 0,2
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /cm ⁻¹	541,0
Extinktionskoeffizient	0,00878
Wichtung <i>a</i> / <i>b</i>	0,046600/0,0000
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,0169/0,0852
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Messbereich /°	2,5 bis 28
(<i>hkl</i>)-Messbereich	-7 < <i>h</i> < 7 -10 < <i>k</i> < 10 -17 < <i>l</i> < 17
Reflexe gemessen	7333
unabhängig	831
beobachtet [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	612
<i>R</i> _{int}	0,1296
Anzahl Parameter	32
<i>R</i> ₁	0,0400
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0657
<i>wR</i> ₂	0,0925
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,0949
<i>S</i>	0,962
Restelektronendichte /(eÅ ⁻³) max./min.	2,85/-2,58

Tabelle 47. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter /pm² für Tl₂TeS₃.

Atom	Wyckhofflage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	8d	1	0,32068(8)	0,07958(5)	0,8148(1)	0,0297(2)
Te1	4c	1	0,1091(2)	0,2500	0,2573(2)	0,0181(3)
S1	8d	1	-0,0542(5)	0,1099(3)	0,1676(7)	0,0248(8)
S2	4c	1	0,0732(6)	0,2500	0,6521(9)	0,025(1)

Tabelle 48. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} /(10^{-4} pm²) von Tl₂TeS₃.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0294(3)	0,0276(3)	0,0320(3)	-0,0009(3)	0,0002(3)	-0,0016(3)
Te1	0,0156(6)	0,0179(6)	0,0210(6)	0,000	0,0012(5)	0,000
S1	0,023(2)	0,018(2)	0,02(2)	-0,003(2)	-0,004(2)	-0,004(2)
S2	0,026(3)	0,027(3)	0,021(3)	0,000	-0,003(2)	0,000

3.4.3 Chemische Eigenschaften

Thallium(I)thiotellurat(IV) ist luftstabil und in verdünnter Salz-, Phosphor- und Essigsäure in der Hitze unlöslich. Die Verbindung zersetzt sich allerdings in kalter verdünnter HNO₃ oder H₂SO₄ unter Bildung eines schwarzen, amorphen Bodensatz unbekannter Zusammensetzung. Die Verbindung schmilzt unter Luftausschluss kongruent bei 298 °C (s. Abb. 54), an der Luft reagiert die Schmelze mit Sauerstoff und bildet u. a. Thallium(I)sulfat.

Im Vakuum (ca 10⁻³ mbar) beginnt eine sichtbare Zersetzung von Tl₂TeS₃ bei ca. 180 °C, wobei sich am kälteren Ende der Apparatur Schwefel abscheidet und sich der so gebildete TlTe-Anteil in der Substanz erhöht.

3.4.4 Kristallstruktur von Thallium(I)thiotellurat(IV)

Thallium(I)thiotellurat(IV) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Formal lässt sich die Verbindung in Tl^+ -Kationen und TeS_3^{2-} -Anionen zerlegen (s. Abb. 49).

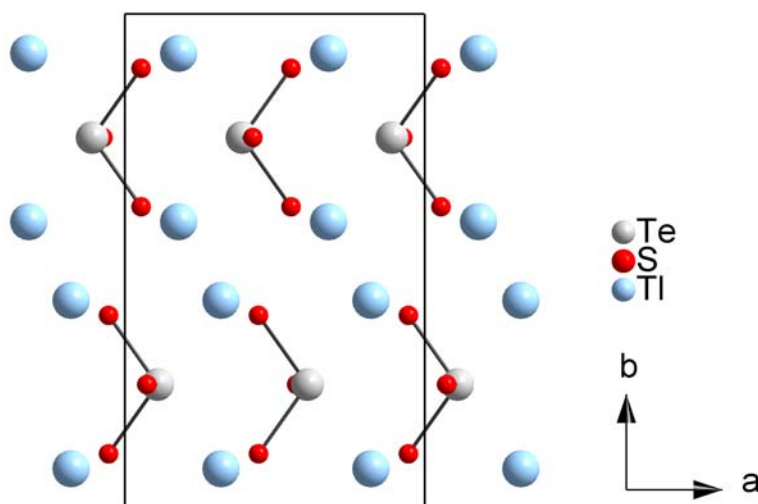


Abbildung 49. Kristallstruktur von Tl_2TeS_3 entlang $[001]$.

In der Kristallstruktur liegen isolierte pseudotetraedrische TeS_3 -Einheiten vor, welche von Tl-Atomen in einer verzerrt-würfelförmigen Anordnung umgeben sind (s. Abb. 49). Vereinfacht man die TeS_3 -Einheiten zu einem hypothetischen Atom A, wird die Verwandtschaft zur LaI_2 -Struktur [52] deutlich, wobei Iod und Lanthan die Thallium- bzw. die TeS_3 -Plätze besetzen. Die intramolekularen Te-S-Abstände einer TeS_3 -Einheit sind praktisch identisch, allerdings weicht die TeS_3 -Einheit hinsichtlich der S-Te-S-Winkel deutlich von einer idealen Pyramide ab (s. Tab. 49). Der Abstand des Tellurs von der durch die drei Schwefelatome aufgespannten Ebene beträgt 107,3 pm.

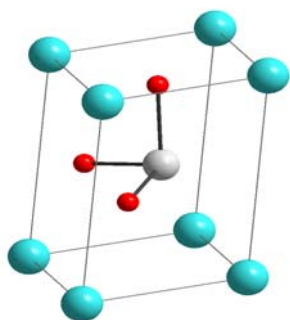


Abbildung 50. Verzerrt-würfelförmige Anordnung der Tl-Atome um die pseudotetraedrische TeS_3 -Einheit.

Die Thalliumatome sind verzerrt oktaedrisch von 6 Schwefelatomen umgeben. Dabei kann die TeS_3^{2-} -Einheit sowohl ein S-Atom zur Verfügung stellen als auch chelatisierend an das Tl-Atom koordinieren (s. Abb. 51). Die Thallium-Schwefel-Abstände in dieser oktaedrischen Einheit liegen zwischen 3,086(4) und 335,7(3) pm (s. Tab. 49). Die Thiotellurat(IV)-Einheiten weisen drei weitere (intermolekulare) S-Kontakte im Abstand von zweimal 336,27(3) und 362,99(5) pm auf und bilden somit ebenfalls verzerrt-oktaedrische TeS_6 -Bau-einheiten. Diese sind in [100]-Richtung miteinander kantenvernüpft und senkrecht dazu in [001]-Richtung über die Ecken mit weiteren kantenverknüpften Oktaederketten verknüpft (s. Abb. 52).

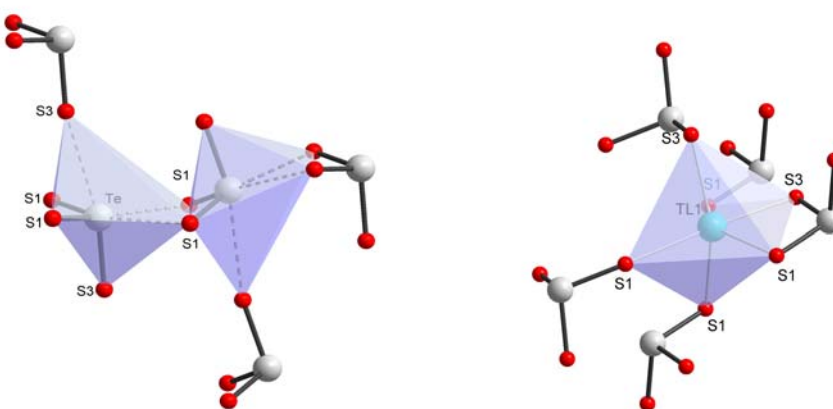


Abbildung 51. Verzerrt-oktaedrische Tl- und Te-Koordination durch die Schwefelatome der TeS_3^{2-} -Einheiten in Tl_2TeS_3 .

Tabelle 49. Atomabstände /pm und Bindungswinkel /° in den oktaedrischen Baueinheiten TlS_6 und TeS_6 .

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Te1 S1	237,4(4)	S1 Te1 S1	105,6(2)
Te1 S1	237,4(4)	S1 Te1 S2	98,9(1)
Te1 S2	237,8(6)	S1 Te1 S2	98,9(1)
Te-S1 (intermol.)	336,3(3)	Te1 S1 Tl1	120,1(2)
Te-S3 (intermol.)	363,3(5)	Te1 S2 Tl1	98,4(1)
Tl-S1	308,6(4)	Te1 S2 Tl1	98,4(1)
Tl-S1 (chel.)	309,3(3)	Tl1 S2 Tl1	96,1(1)
Tl-S1	321,1(2)	S1 Tl1 S32	75,0(1)
Tl-S1 (chel.)	328,4(4)		
Tl-S1	335,7(3)		
Tl-S1	330,7(3)		

Die TiS_6 -Oktaeder sind parallel zur $[110]$ -Ebene miteinander zu Doppelketten kantenverknüpft, die in Richtung $[100]$ verlaufen. In $[001]$ sind diese Oktaederdoppelketten zu darunter liegenden Doppelketten so miteinander kantenverknüpft, dass zwischen zwei solcher Doppelketten jeweils eine über Kanten verknüpfte TeS_6 -Oktaederkette Raum hat (s. Abb. 52). Die Struktur lässt sich genauso als eine dichteste Kugelpackung von Schwefelatomen beschreiben, deren Oktaederlücken zu $2/3$ mit Ti und zu $1/3$ mit Te besetzt sind. Die Schwefelatome sind dabei in einer „ABCDA“-Abfolge entlang $[011]$ gestapelt. Eine solche Stapelfolge wird durch die Verzerrung der hexagonalen Schwefelschichten verursacht.

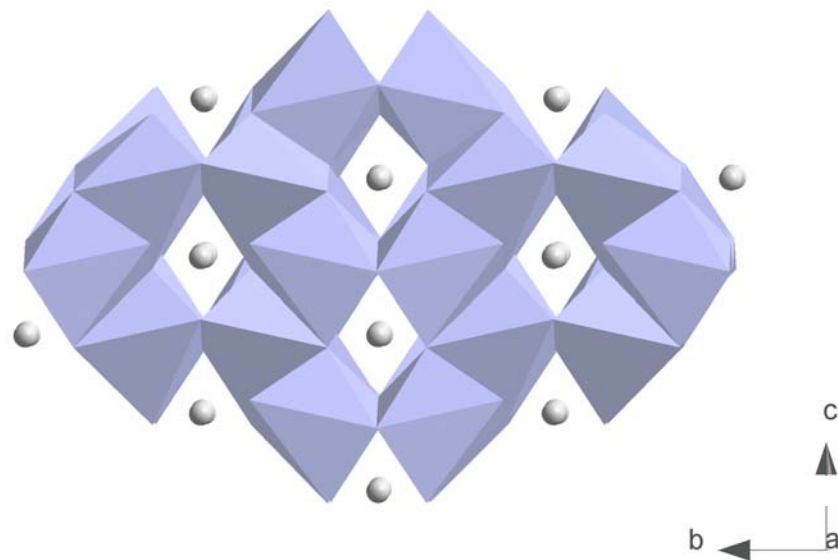


Abbildung 52. Kantenverknüpfung der TiS_6 - Oktaeder zu übereinandergestapelten Doppelketten und Anordnung der ecken- und kantenverknüpften TeS_6 - Oktaeder, die durch die Telluratome (grau) markiert werden.

3.4.5 Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm bestätigt die Richtigkeit der Einkristallstrukturanalyse sowie die Phasenreinheit der erhaltenen Verbindung.

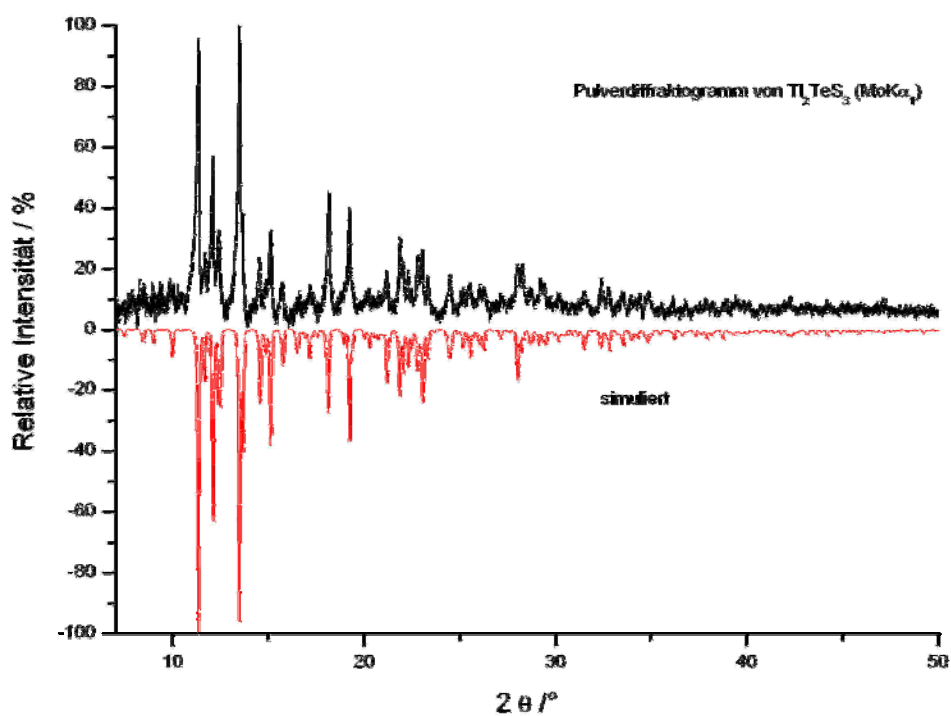


Abbildung 53. Vergleich des gemessenen (schwarz) und theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramms von Tl₂TeS₃.

3.4.6 Thermische Analyse

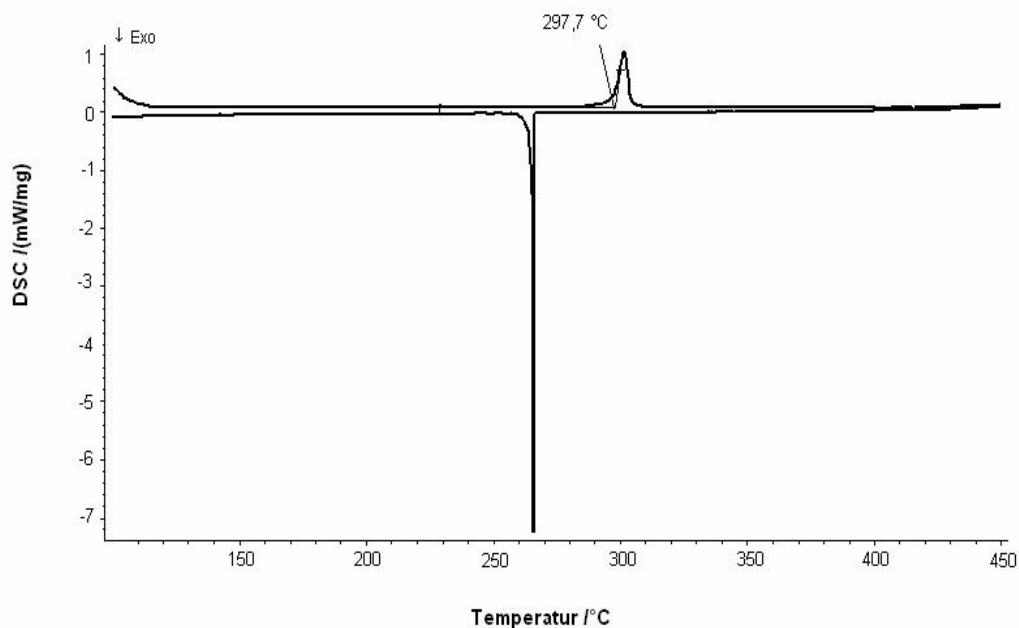


Abbildung 54. DSC-Kurve für Tl_2TeS_3 mit einem Schmelzpunkt von 299 °C ; die Substanz zeigt bis -170 °C keinen Phasenübergang in eine andere Modifikation (DSC-Kurve für Tieftemperaturbereich nicht abgebildet).

3.4.7 Infrarot/Raman-Spektroskopie

Das TeS_3^{2-} -Anion in Tl_2TeS_3 weist eine Spiegelebene als Symmetrieelement auf und gehört deshalb der Punktgruppe C_s an. Im Schwingungsspektrum sollte man daher eine symmetrische und eine asymmetrische Te-S1, sowie eine Te-S2-Streckschwingung innerhalb der Spiegelebene erwarten, deren Frequenz sich aufgrund gleicher Bindungslängen und damit Kraftkonstanten von den erstgenannten nur wenig unterscheidet. Aus diesem Grund kann man vereinfachend C_{3v} -Symmetrie für das Anion annehmen. Das Raman-Spektrum zeigt tatsächlich zwei Banden bei 338 und 309 cm^{-1} , von denen die erste, intensive, der ν_s (Te-S)-Schwingung und die zweite, weniger intensive, der ν_{as} (Te-S)-Schwingung zugeordnet werden kann. Entsprechend sind die Intensitätsverhältnisse der beiden Moden im FIR-Spektrum umgekehrt. Bei den Banden zwischen 200 und 100 cm^{-1} handelt es sich um Te-S-Deformationsschwingungen. Die unterhalb von 100 cm^{-1} liegenden Schwingungsmoden kann man den bei noch tieferen Frequenzen zu erwartenden Tl-S-Schwingungen (Tl-S-Abstände: $308,6(4)$ bis $335,7(3)\text{ pm}$) zuordnen.

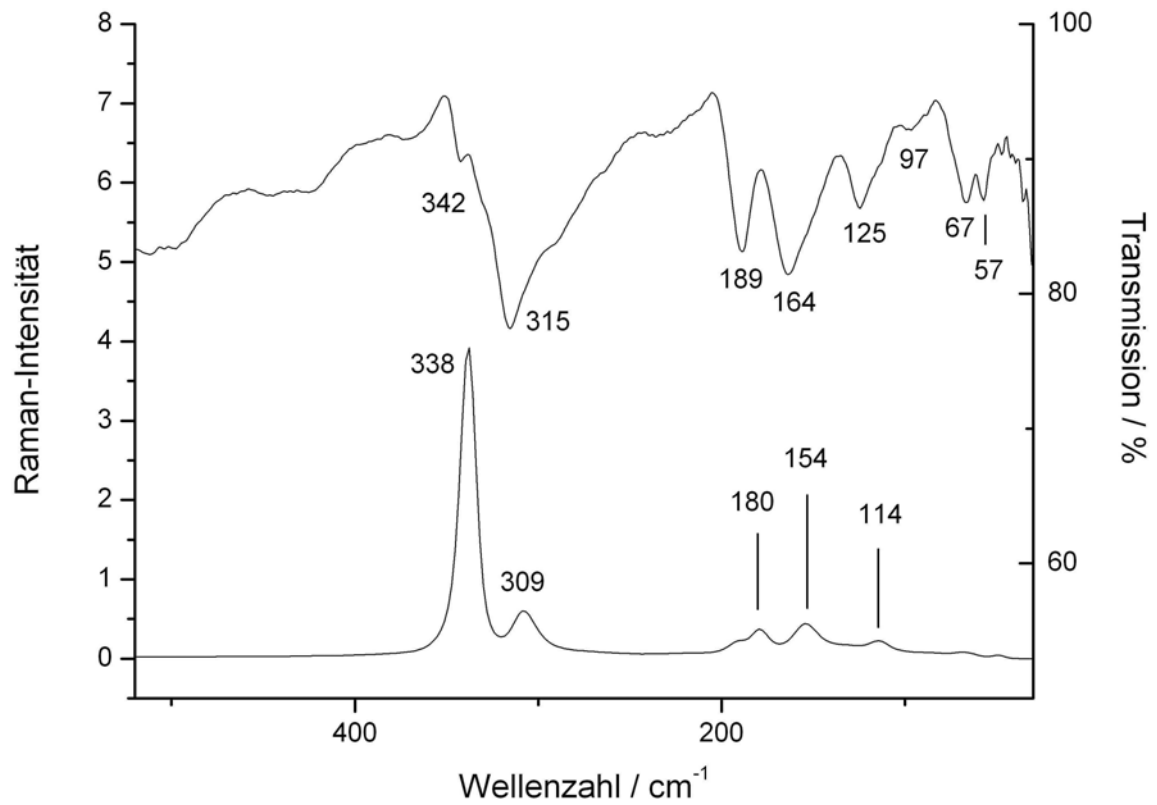


Abbildung 55. Raman- und FIR-Spektrum von Tl_2TeS_3 .

Tabelle 50. Zuordnung der Schwingungsbanden im Raman- und FIR-Spektrum von Tl_2TeS_3 nach [43].

Raman		IR		
Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität	Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität	Zuordnung
338	s	342	m	ν_s (Te-S)
309	m	315	s, sh	ν_{as} (Te-S)
180	m, br	189	m	δ und ω -Schwing. (Te-S)
154	m	164	m	
114	w, br	125	m	
		97	w	Tl-S
67	vw	67	m	Tl-S
48	vw	57	m	Tl-S

3.4.8 Optische und elektrische Eigenschaften von Ti_2TeS_3

3.4.8.1 UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie

Das Absorptionsspektrum (s. Abb. 56) zeigt eine scharfe Absorptionskante bei 1,61 eV. Bei ca 0,9 eV ist eine deutlich schwächere Absorption zu beobachten, wobei es sich wohl um einen elektronischen Übergang mit $k \neq 0$ handelt. Der Sprung bei ca. 1,4 eV ist durch einen Wechsel des Detektors während der Messung bedingt.

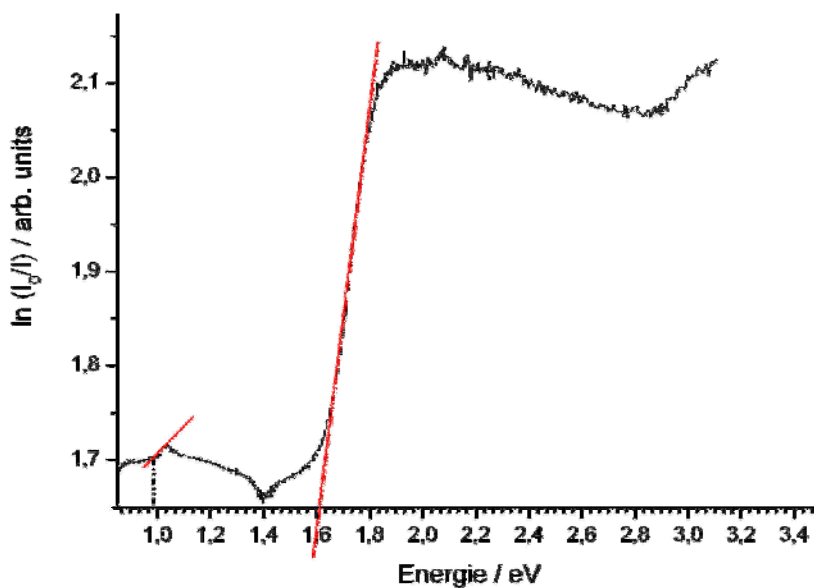


Abbildung 56. UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrum von Ti_2TeS_3 .

3.4.8.2 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Die Eigenleitung eines Halbleiters ist durch den Übergang thermisch angeregter Kristallelektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband bedingt. Die Leitfähigkeit σ_i ist substanzcharakteristisch und zeigt die Temperaturabhängigkeit (Gl. 5):

$$\sigma_i = \sigma_{i0} e^{-\frac{\Delta E}{2 k_B T}} \quad (5)$$

Aus der graphischen Auftragung von $\ln \sigma_i = f(1/T)$ muss sich nach Gl. (5) eine Gerade ergeben, deren Steigung die Bandlücke ΔE entnommen werden kann.

Für die Messung des elektrischen Widerstandes ($1/\sigma_i$) wurde ein Pulverpressling von Ti_2TeS_3 in eine Duranglasampulle eingeschmolzen und zwei Tage lang bei 200 °C gesintert und anschließend zu einem Quader mit den Abmessungen 0,8 x 0,5 x 0,1 cm geschnitten. Die stromdurchflossene Querschnittsfläche der Probe beträgt 0,10 cm x 0,45 cm, der Abstand zwischen den Messkontakten 0,59 cm.

Die Messung des elektrischen Widerstands im Temperaturbereich von 294 bis 410 K verläuft nur im Temperaturbereich bis 333 K linear. Eine lineare Anpassung im $1/T$ -Bereich oberhalb von $0,0030 \text{ K}^{-1}$ liefert eine Bandlücke von $\Delta E = 0,93 \text{ eV}$ (s. Abb. 57).

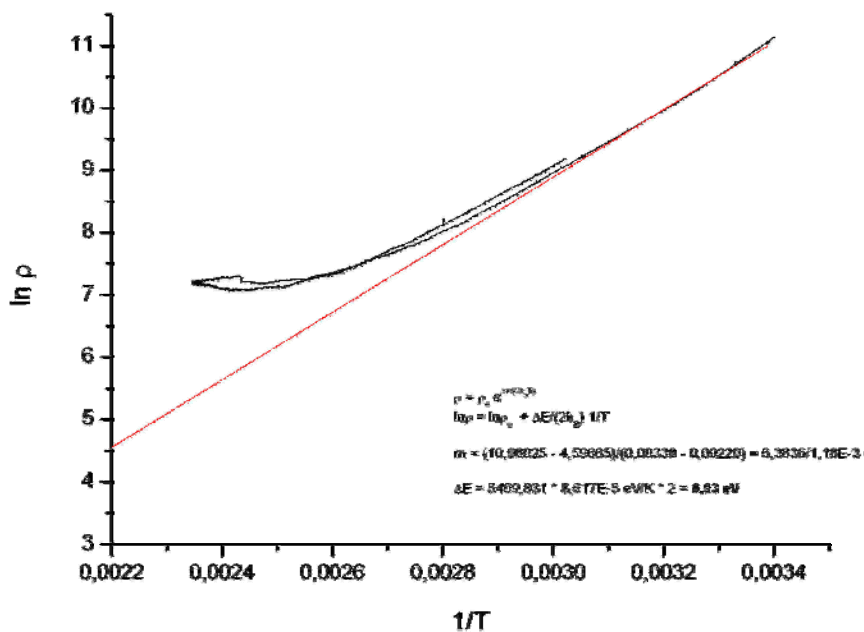


Abbildung 57. Auftragung von $\ln \rho$ gegen $1/T$ zur Ermittlung der Bandlücke in Ti_2TeS_3 .

3.4.8.3 Elektronische Struktur von Ti_2TeS_3

Die elektronische Struktur (s. Abb. 58) wurde mit DFT-Rechnungen mit der Full potential linearized augmented plane wave-Methode (FP-LAPW) untersucht. Nach den Bandstrukturrechnungen [53] sollte Ti_2TeS_3 ein Halbleiter sein, welcher eine direkte Bandlücke von 1,7 eV (roter Pfeil in Abb. 58) zeigt, wobei auch ein indirekter Übergang mit einer Energielücke von ca 1,1 eV (grüner Pfeil in Abb. 58) möglich ist.

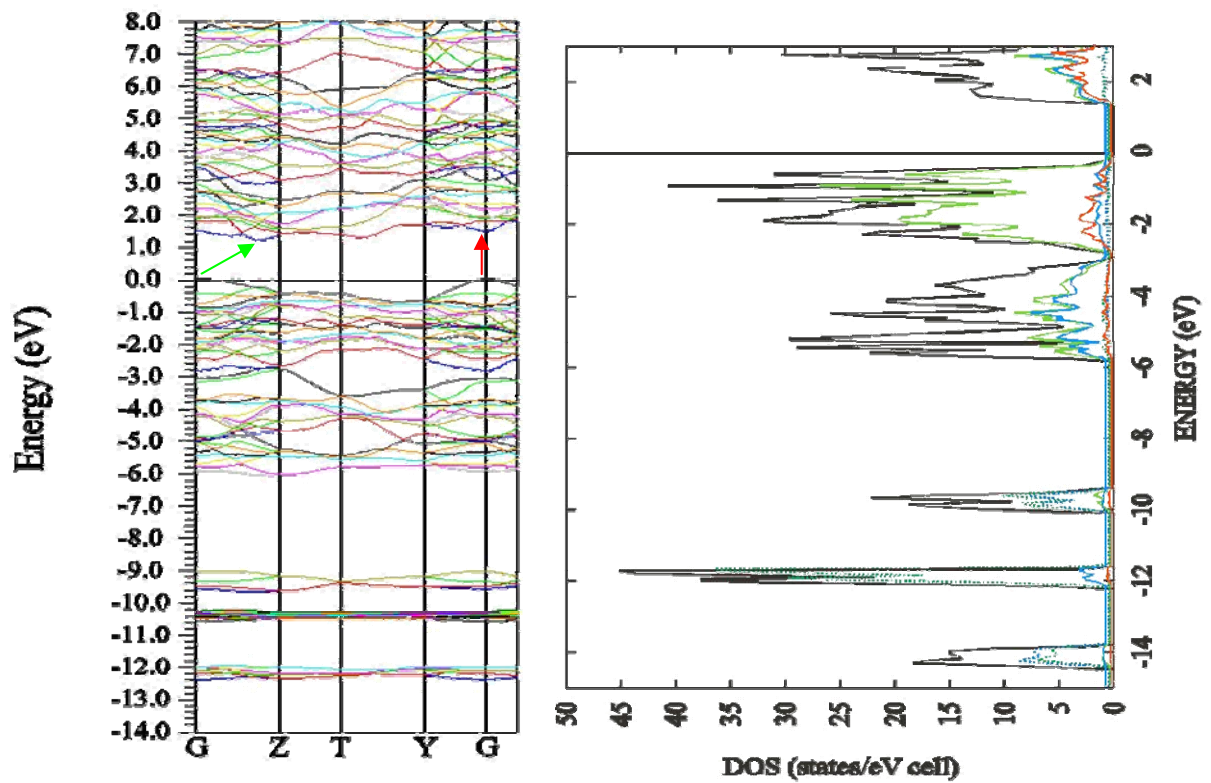


Abbildung 58. Links: Bandstruktur von Tl_2TeS_3 (Full-potential LAPW). Rechts: gesamte und partielle Zustandsdichte (DOS) von Tl_2TeS_3 : s-Zustände (gestrichelt), p-Zustände (durchgehende Linie): Tl (rot), Te (blau), S (grün).

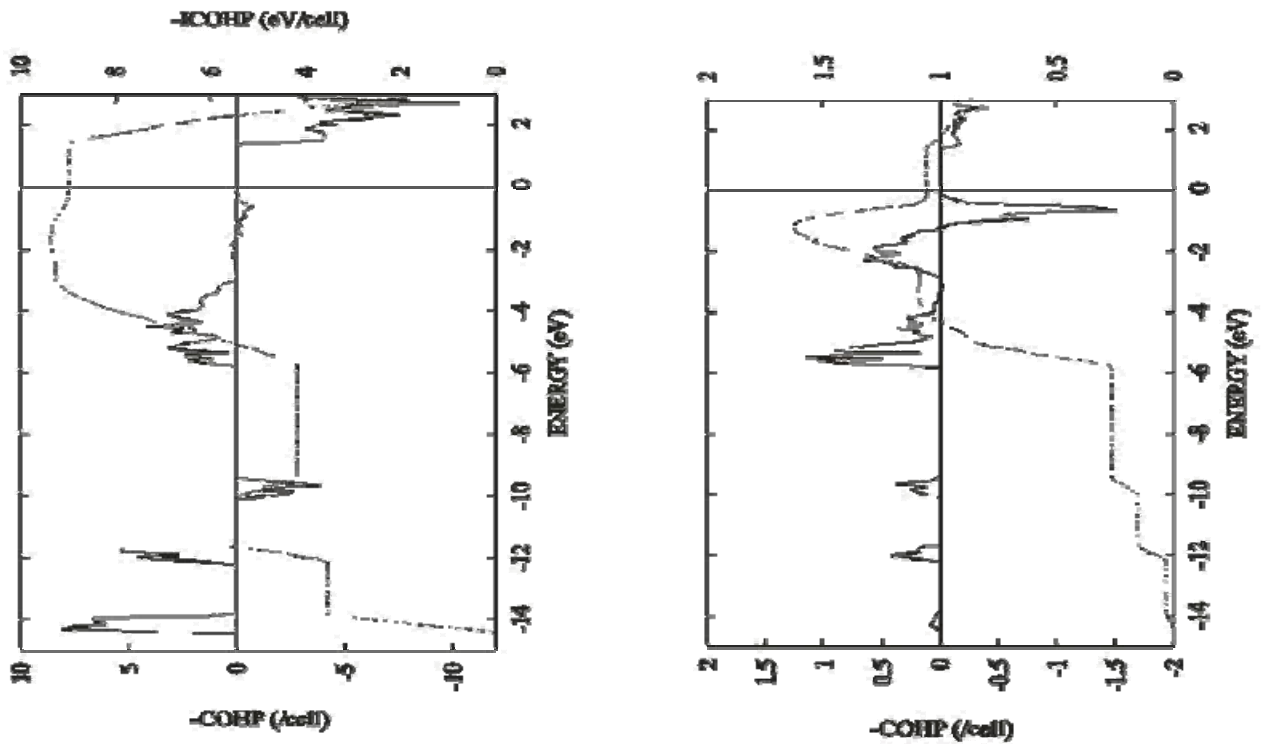


Abbildung 59. COHP- (durchgehend) und ICOHP- Kurven (gestrichelt) für die Te-S- (links) und Tl-S-Bindungen (rechts).

Die Zustandsdichte an der Fermigrenze wird dabei im Wesentlichen durch Bänder mit Anteilen von $3p$ -Elektronen des Schwefels und mit geringen Anteilen von $6p$ -Zuständen von Tl verursacht. Die Einmischung von s -Zuständen ist in diesem Bereich sehr gering. Eine COHP- (Crystal orbital Hamiltonian population) Analyse auf Extended-Hückel-Niveau ist in Abb. 59 dargestellt. Anteile mit positiven Vorzeichen deuten auf bindende, Anteile mit negativem Vorzeichen auf antibindende Wechselwirkungen hin.

Die beobachtete optische Bandlücke entspricht den Übergängen ausgehend von Bändern, die hauptsächlich von $s-p$ -Zuständen verursacht werden, in leere Tl- und Te-Bänder mit p -Charakter (s. Abb. 58)

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstands zeigt im Vergleich zum Absorptionsspektrum eine deutlich kleinere Bandlücke von etwa 0,9 eV, was auf einen indirekten Übergang zwischen dem Maximum des Valenzbandes und einem Minimum des Leitungsbandes zurückzuführen ist. Tatsächlich wird im Absorptionsspektrum neben der steilen und intensiven Absorptionskante eine zweite deutlich schwächere bei etwa 0,95 eV beobachtet.

Im Vergleich zur analogen Alkaliverbindung K_2TeS_3 zeigt Tl_2TeS_3 eine deutlich kleinere optische Bandlücke, was sich schon in der gelblich transparenten Farbe von K_2TeS_3 zeigt. Dies bestätigt den allgemeinen Befund, dass die Bandlücken von Thalliumverbindungen durchweg kleiner als die ihrer Alkalimetallanaloga sind [54].

In den Bandstrukturechnungen für Tl_2TeS_3 beobachtet man unterhalb der Fermigrenze einen deutlichen Beitrag der Tl-Orbitale. DFT-Rechnungen von $TlInTe_2$ und $KInTe_2$ [55] zeigen z. B. ebenfalls einen Tl-Beitrag unterhalb der Fermigrenze, der bei der analogen Kaliumverbindung fehlt, was eine direkte Folge der weniger elektropositiven Eigenschaften von Tl im Vergleich zu den Alkalimetallen ist. Eine entsprechende Vergleichsrechnung für K_2TeS_3 wäre für eine tiefergehende Diskussion der elektronischen Struktur von Alkalimetallanaloga interessant.

3.5 Thallium(I)thiotellurat(II) Tl_2TeS_2

3.5.1 Herstellung

0,500 g ($1,067 \cdot 10^{-3}$ mol) Thallium(I)carbonat wurden mit 0,354 g ($1,066 \cdot 10^{-3}$ mol) TlTe und 0,080 g ($2,50 \cdot 10^{-3}$ mol) Schwefel in 5,0 ml Wasser in einem Autoklaven mit Tefloneinsatz mit 20 K/h auf 220 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur für vier Tage belassen und anschließend mit 1 °C/ h auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Reaktionsprodukt wird ein Gemisch eines grau-metallischen Kuchen von Tl_2TeS_2 , aus dem sich Kristallstücke isolieren lassen, sowie einzelne gut ausgebildete transparente Kristalle von $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhalten. Die Tl_2TeS_2 -Kristalle sind metallisch-silbrig mit einem bronzefarbenen Schimmer.

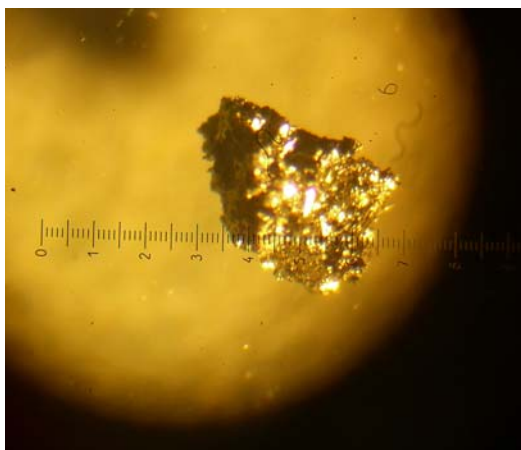


Abbildung 60. Reaktionsprodukt Tl_2TeS_2 nach Auswaschen der Sulfate.

3.5.2 Sammlung der Beugungsdaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Tabelle 51. Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Thalliumthiotellurat (II).

Verbindung		Thallium(I)thiotellurat(II)
Summenformel		Tl_2TeS_2
Kristallsystem		Orthorhombisch
Raumgruppe		$Pbca$ (Nr. 61)
Gitterkonstanten (IPDS)	a /pm	10,245(1)
	b /pm	7,292(1)
	c /pm	15,135(2)
Gitterkonstanten (Pulver)	a /pm	10,238(8)
	b /pm	7,272(5)
	c /pm	15,11(11)
Indizierte Linien		13
FOM		12,8
Zellvolumen /Å ³		1130,6(3)
Z		4

Tabelle 51. (Forts.) Kristallographische Angaben zur Einkristallstrukturanalyse von Thalliumthiotellurat (II).

$F(000)$	1967,1
$M / (\text{g mol}^{-1})$	1201,0
berechnete Dichte $/ (\text{g cm}^{-3})$	7,055
Kristallabmessungen /mm	0,04 x 0,03 x 0,02
Temperatur /K	298
Absorptionskoeffizient $\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	625,7
Extinktionskoeffizient	0,000615
Wichtung a/b	0,036100/0,000000
Absorptionskorrektur	numerisch
Min./Max. Transmission	0,0041/ 0,0273
Scan-Methode	ω -Scan
2θ -Messbereich $^\circ$	2,5 bis 28
(hkl) -Messbereich	$-9 < h < 9$ $-13 < k < 19$ $-19 < l < 19$
Reflexe gemessen	9978
unabhängig	1370
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	720
R_{int}	0,1625
Anzahl Parameter	47
R_1	0,0434
R_1 (alle Daten)	0,0978
wR_2	0,0828
wR_2 (alle Daten)	0,0963
S	0,800
Restelektronendichte $/ (\text{e}\text{\AA}^{-3})$ max./min.	1,77/-2,71

Tabelle 52. Lageparameter und Koeffizienten der äquivalenten Auslenkungsparameter $/\text{pm}^2$ für Ti_2TeS_2 .

Atom	Wyckhofflage	Besetzung	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Tl1	8c	1	0,98854(9)	0,2062(1)	0,57614(6)	0,0338(3)
Tl2	8c	1	0,30693(9)	0,2420(2)	0,67046(6)	0,0379(3)
Te1	8c	1	0,1436(2)	0,2072(2)	0,86880(9)	0,0244(3)
S1	8c	1	0,2030(6)	0,0013(9)	0,9873(4)	0,026(1)
S2	8c	1	0,0210(7)	-0,0027(9)	0,7741(4)	0,030(1)

Tabelle 53. Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij} / (10^{-4} \text{pm}^2)$ von Ti_2TeS_2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Tl1	0,0312(5)	0,0418(5)	0,0283(4)	-0,0015(5)	0,0016(4)	0,0033(4)
Tl2	0,0330(5)	0,0503(6)	0,0303(4)	0,0001(2)	-0,0014(5)	0,0000(5)
Te1	0,0254(7)	0,0302(8)	0,0177(6)	0,0006(6)	0,0010(6)	0,0014(7)
S1	0,026(3)	0,031(3)	0,022(3)	0,004(2)	-0,001(3)	0,0014(7)
S2	0,032(4)	0,036(3)	0,024(3)	-0,004(2)	-0,004(3)	0,005(3)

3.5.3 Kristallstruktur

Thallium(I)thiotellurat(II) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). Die Verbindung lässt sich formal in Tl^+ -Kationen und TeS_2^{2-} -Anionen zerlegen (s. Abb. 61).

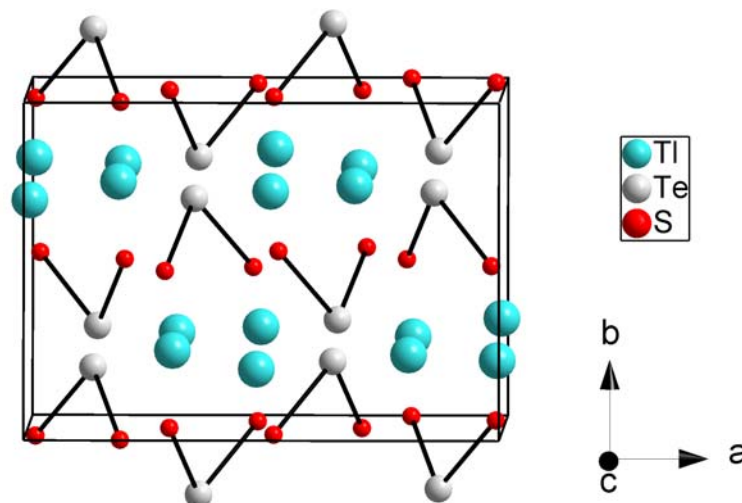


Abbildung 61. Kristallstruktur von Tl_2TeS_2 entlang $[001]$.

Die Thalliumatome werden von den Schwefelatomen aus den TeS_2^{2-} -Einheiten koordiniert, wobei letztere ein oder beide Schwefelatome zur Verfügung stellen (s. Abb. 62 links). Daraus resultiert für die Tl-Atome eine $[3+3]$ -Koordination mit drei Schwefelkontakten unterhalb des Van-der-Waals-Abstandes [23]. Die entstehenden Koordinationspolyeder lassen sich am besten als verzerrte trigonale Prismen betrachten. Diese sind über ihre Dreiecksflächen in Richtung $[010]$ kantenverknüpft, so dass sich die in Abb. 63 dargestellte Anordnung ergibt.

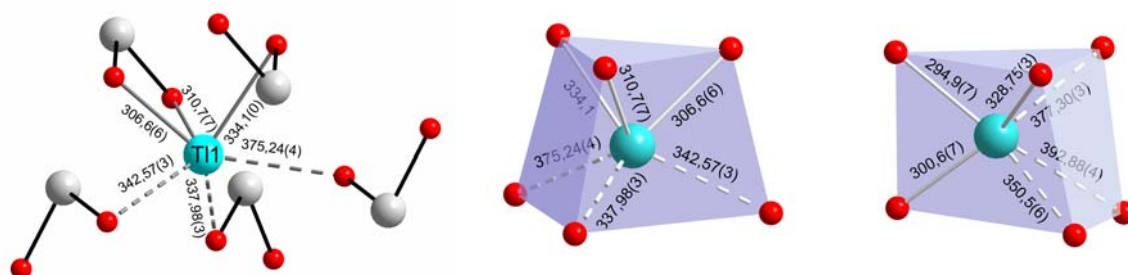


Abbildung 62. Koordination von Tl^+ in Tl_2TeS_2 : links: durch TeS_2^{2-} -Anionen; verzerrt trigonal-prismatische Schwefelumgebung von Tl1 (Mitte) und Tl2 (rechts).

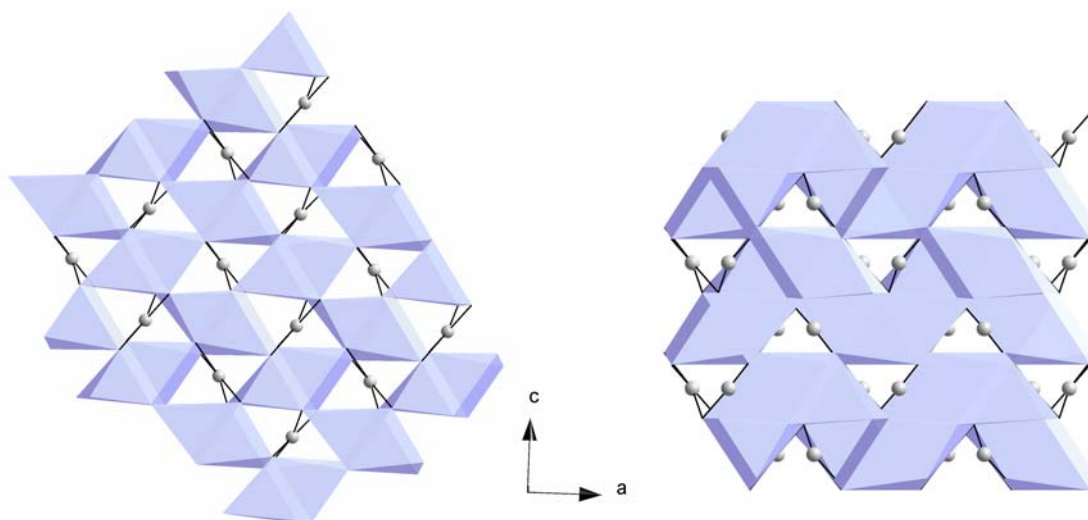


Abbildung 63. Flächen- und kantenverknüpfte TlS_6 -Prismen (links); Stapelung der TlS_6 -Polyederschichten entlang der b -Achse (rechts).

Die Struktur des Tl_2TeS_2 lässt sich als aus verzerrt hexagonalen Schichten von Thallium und Tellur aufgebaut betrachten, die sich mit Schwefel-Schichten entlang der kristallographischen b -Achse abwechseln. Diese Thallium/Tellur-Schichten bestehen aus einem Netz verzerrter kantenverknüpfter Sechsecken, deren Mitten ein Telluratom enthalten, woraus sich die Zusammensetzung Tl_2Te für die Schichten ergibt (s. Abb. 64). Zwischen diesen Schichten sind die Schwefelatome ebenfalls in verzerrten hexagonalen Schichten angeordnet. Es ist jedoch nur eine formale Betrachtung, da innerhalb der Schichten zwar die kürzesten Tl-Tl - und Tl-Te -Abstände auftreten, gleichzeitig aber auch Abstände beobachtet werden, die deutlich größer als die Tl-Te -Atomabstände von 379,50(5) pm zwischen den jeweiligen Schichten sind.

Das anionische Teilgitter bildet verzerrt-quadratische, gefaltete TeS_2 -Schichten aus (s. Abb. 65). Die intermolekularen Abstände zwischen Te und S liegen bei 345,98(3) und 321,27(3) pm. Die S-Te-S-Winkel liegen zwischen 76,6 und 100,6°.

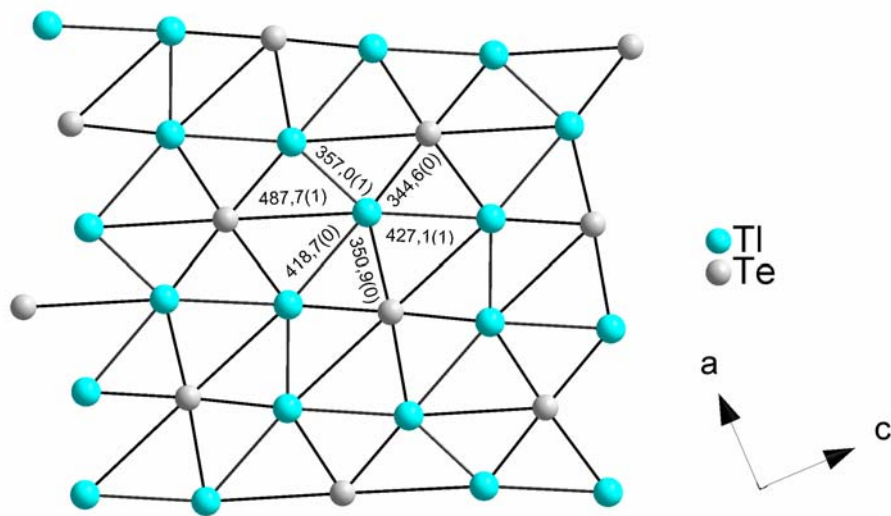


Abbildung 64. Tl_2Te -Schicht in Tl_2TeS_2 parallel zur (010)-Ebene.

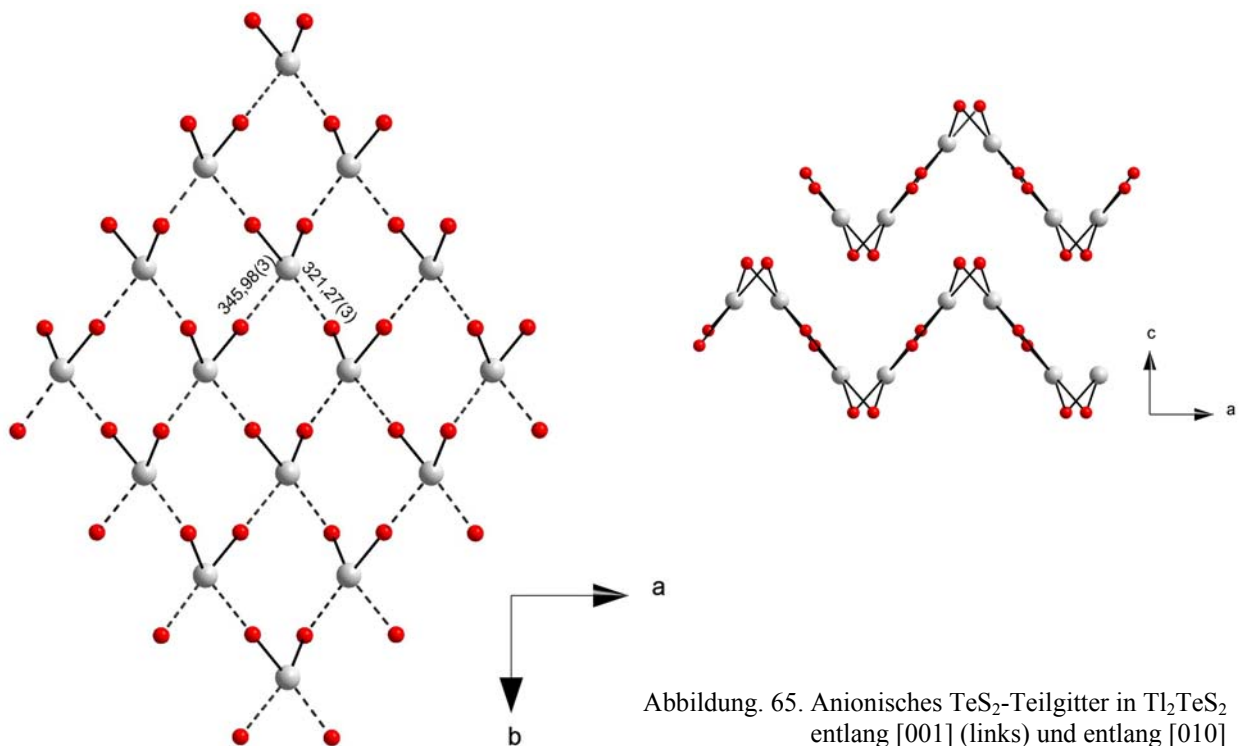


Abbildung. 65. Anionisches TeS_2 -Teilgitter in Tl_2TeS_2 entlang [001] (links) und entlang [010] (rechts).

Die Strukturlösung wurde durch die schlechte Qualität des Kristalls, dessen geringe Größe und die daraus resultierenden schwachen Reflexe beeinträchtigt. Die hohen Temperaturfaktoren für Tl1 und Tl2 könnten darauf zurückzuführen sein. Die Temperaturfaktoren U_{22} für Tl und Te sind besonders groß, was sich in einer Auslenkung senkrecht zu den beschriebenen

Tl₂Te-Schichten äußert. Die kürzesten Abstände der Atome zu anderen in der Schicht sind mit 357,2(4) pm (Tl-Tl) und 344,60(3) pm (Tl-Te) deutlich kleiner als die entsprechenden Abstände zwischen den Schichten. Diese betragen entsprechend 379,50(5) und 398,52(6) pm. Deshalb ist innerhalb der Schichten mit stärkeren Bindungen zu rechnen, die thermische Auslenkung in Richtung der Bindungen nicht erwarten lassen.

Tabelle 54. Ausgewählte Atomabstände /pm und -winkel /° in Tl₂TeS₂.

Atome	Abstand	Atome	Abstand/Winkel
Te S1	241,7(6)	Tl2 S2	300,6(7)
Te S2	244,4(7)	Tl2 S2	377,30(3)
Tl1 S1	306,6(6)	Tl2 S2	392,88(4)
Tl1 S1	334,1(0)	Tl1 Tl2 (in Schicht)	359,96(6)
Tl1 S1	342,57(3)	Tl1 Tl2 (zwischen Schichten)	379,50(5)
Tl1 S1	375,24(4)	Te Tl2	344,60(3)
Tl1 S2	310,7(7)	Te Tl2	350,9(2)
Tl1 S2	337,98(3)	Te Tl1	357,3(2)
Tl2 S1	328,75(3)	Te Tl1	363,06(4)
Tl2 S1	350,56(3)	S Te S	100,091(3)
Tl2 S2	294,9(7)		

3.5.4 Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm in Abb. 66 zeigt eine Verunreinigung durch TlTe bei $2\theta = 14,3^\circ$, weshalb keine zuverlässigen physikalischen Messungen an diesem Pulver durchgeführt werden konnten, bestätigt aber ansonsten die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse.

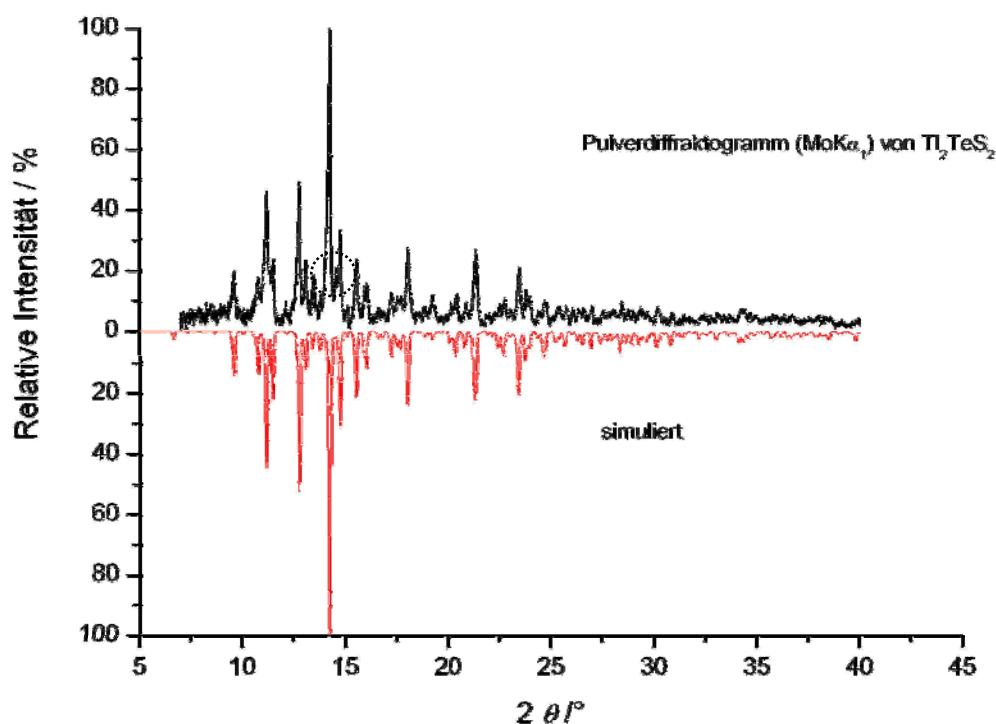


Abbildung 66. Vergleich des gemessenen (schwarz) und theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramms ($\text{MoK}\alpha_1$) von Tl_2TeS_2 .

3.5.5 Thermische Analyse

Die DSC-Kurve zeigt ein breites endothermes Signal bei 216 °C, was dem Schmelzen des verunreinigten Tl_2TeS_2 entspricht. Wie das Pulverdiffraktogramm in Abb. 67 zeigt, schmilzt die Substanz unter Zersetzung. Nach dem Erstarren lassen sich die Komponenten Tl_2TeS_3 und Tl_5Te_3 pulverdiffraktometrisch nachweisen (s. Abb. 68).

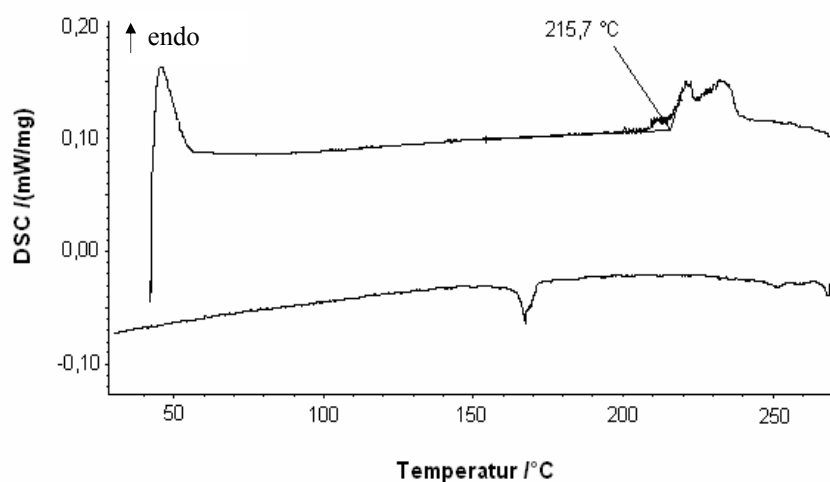


Abbildung 67. DSC-Kurve für Tl_2TeS_2 im Bereich von 20 bis 270 °C.

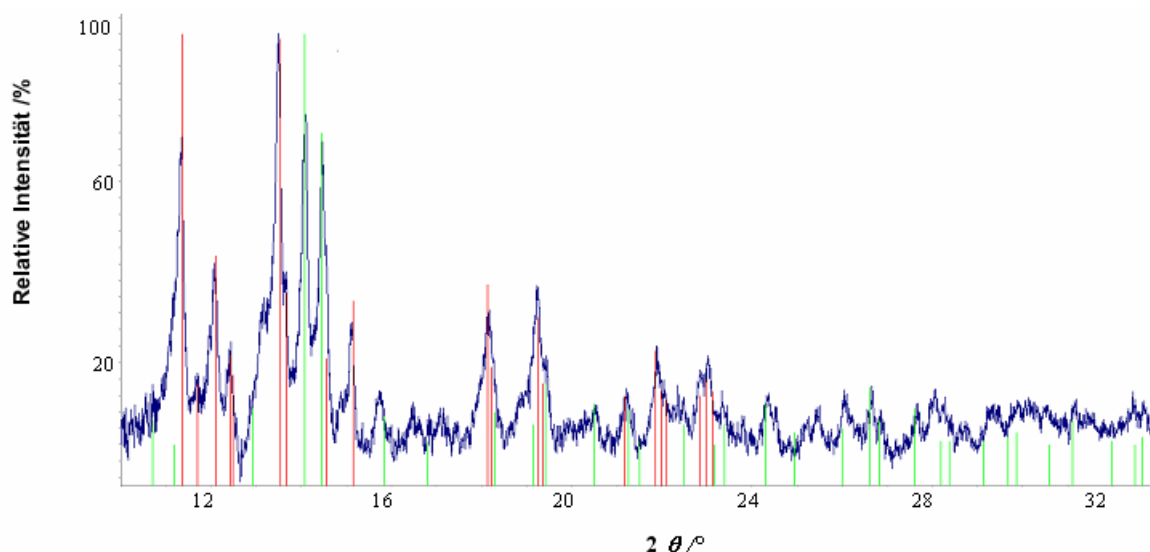
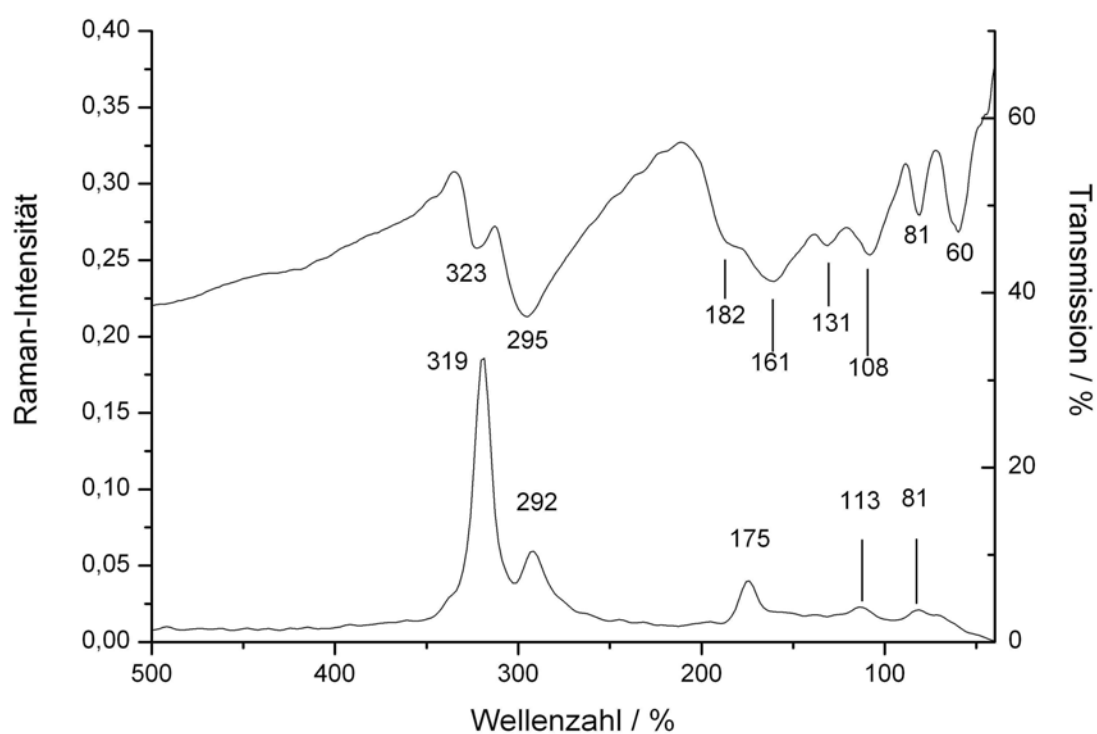


Abbildung 68. Pulverdiffraktogramm des Kristallisationsprodukts nach der thermischen Behandlung von Tl_2TeS_2 ; rot: Tl_2TeS_3 , grün: Tl_5Te_3 .

3.5.6 Infrarot- und Ramanspektroskopie

Das TeS_2^{2-} -Anion hat annähernd C_{2v} -Symmetrie, für die Zahl der Grundschrwingungen kann daher $2 A_1 + 1 B_2$ angenommen werden. Tatsächlich lassen sich die Raman-Banden (s. Abb. 69) bei 319 und 292 cm^{-1} den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen zuordnen. Die Bande bei 175 cm^{-1} gehört zu den Deformationsschwingungen der TeS_2 -Einheit. Das FIR-Spektrum (s. Abb. 69) zeigt im Bereich von 180 bis 120 cm^{-1} drei aufgelöste Banden. Im Raman-Spektrum ist dieser Bereich durch eine breite Schulter der Bande bei 175 cm^{-1} gekennzeichnet.

Die asymmetrische Streckschwingung des TeS_2^{2-} -Anions wird bei kleineren Frequenzen als die symmetrische Streckschwingung beobachtet. In den meisten vergleichbaren Verbindungen sind die Verhältnisse, aufgrund der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen als Funktion des Bindungswinkels, umgekehrt, wobei das TeS_2^{2-} -Anion, genau wie O_3^- , F_2O und NO_2^- , Ausnahmen darstellen [17].

Abbildung 69. Raman- und FIR-Spektrum von Tl_2TeS_2 .Tabelle 55. Zuordnung der Schwingungsbanden im Raman-Spektrum von Tl_2TeS_2 .

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
319	s	$\nu_s(\text{Te-S})$
292	m	$\nu_{as}(\text{Te-S})$
175	m, sh	$\delta(\text{Te-S})$
113	w	Tl-S
81	w	Tl-S

Tabelle 19. Zuordnung der Schwingungsbanden im FIR-Spektrum von Tl_2TeS_2 .

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
323	m	$\nu_s(\text{Te-S})$
295	s, br	$\nu_{as}(\text{Te-S})$
182	m, br	$\delta(\text{Te-S})$
161	m, br	$\delta(\text{Te-S})$
131	m	$\delta(\text{Te-S})$
108	m	$\delta(\text{Te-S})$
81	m	Tl-S
60	m	Tl-S

3.6 Vergleich der Kristallstrukturen von Tl_2TeS_3 und Tl_2TeS_2

In allen bislang bekannten Verbindungen mit TeS_3^{2-} -Anionen, wie das K_2TeS_3 , findet man praktisch identische Te-S-Bindungslängen von 234 - 235 pm [41 - 43, 56], was auf eine starre isolierte Baueinheit schließen lässt. Demgegenüber sind im Thallium(I)thiotellurat(IV) die Te-S-Abstände des TeS_3^{2-} -Anions mit 237,4(4) (s. Tab. 56) im Vergleich zu anderen bekannten Verbindungen leicht vergrößert, was auf einen geringeren ionischen Charakter der Verbindung hindeutet. Auch die S-Te-S-Winkel im Thallium(I)thiotellurat zeigen mit 98,9° und 105,6° eine deutliche Abweichung von der C_{3v} -Symmetrie. Die S-Te-S-Winkel der TeS_3^{2-} -Einheit liegt bei der Mehrzahl der bekannten Verbindungen zwischen 101° und 102°. Die einzige der Verbindungen mit deutlichen Abweichungen ist $\text{BaTeS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Winkeln zwischen 99,3 und 111,3° [41]. Der Abstand von Tellur zu der von den drei Schwefelatomen aufgespannten Ebene liegt mit 107,3 pm im Rahmen der in K_2TeS_3 (102,3 pm), BaTeS_3 (108,0 pm) und Ag_2TeS_3 (114,5 pm) gefundenen Abständen. In Tabelle 54 sind ausgewählte physikalisch und geometrische Merkmale von Tl_3TeS_3 , Tl_2TeS_2 sowie von K_2TeS_3 gegenübergestellt.

Tabelle 56. Vergleich der Kristallstrukturen von Tl_2TeS_3 , K_2TeS_3 und Tl_2TeS_2 .

Verbindung	Tl_2TeS_3	Tl_2TeS_2	K_2TeS_3 [42]
Eigenschaften	metallisch, rot reflektierend, luftstabil	metallisch, bronzefarben reflektierend, luftstabil	hellgelb, transparent, luftempfindlich
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin,
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)	$Pbca$ (Nr. 61)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten /pm	$a = 815,08(9)$ $b = 1349,8(2)$ $c = 597,8(2)$	$a = 10,245(1)$ $b = 7,292(1)$ $c = 15,135(2)$	$a = 906(2)$ $b = 1313,(2)$ $c = 640(2)$ $\beta = 90,40(2)$
d (Te-S) /pm	237,4(4) - 237,8(6)	241,7(6) – 244,4(7)	2,341(1) - 235,0(4)
d (Te-S) (intermol.) /pm	336,3(3) - 363,3(5)	321,27(3) – 345,98(3)	368,0(2) - 406,3(2)
Winkel (S-Te-S)	98,9(1) – 105,6(2)	100,091(3)	102,14(3) – 103,09(3)
d (Tl-S) /pm	308,6(4)- 373,56(3)	294,9(7) – 392,88(4)	K-S: 313,6(2) - 353,6(2)
d (Tl-Tl)_{min}	385,71(4)	359,96(6)	-
KZ (Tl)	6, verzerrtes Oktaeder	[3+3], verzerrtes trig. Prisma	6, verzerrtes Oktaeder
KZ (S)	4, [3+1]	4	4
KZ (Te)	[3+3]	[3+3]	[3+3]

Isolierte TeS_2^{2-} -Einheiten wurden bisher nur in der Verbindung $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ [44] gefunden, wo sie zusammen mit dem Radikalanion $\text{TeS}_2^{\cdot -}$ vorliegen. Diese beiden anionischen Bausteine sind anhand ihrer Bindungslängen nicht voneinander zu unterscheiden und liegen im Bereich der Bindungslängen der TeS_3^{2-} -Einheiten. Im Tl_2TeS_2 werden dagegen Te-S-Bindungen von bis zu 244,4(7) pm gefunden, was für einen abnehmenden heteropolaren Charakter der Verbindung spricht. Da TeS_2^{2-} -Anion befolgt die 8-N-Regel, weshalb man von einer Zintl-Phase mit Tl als Alkalimetallanalogon sprechen kann.

Interessant ist auch, dass in Tl_2TeS_2 ein Tl-Tl-Abstand von 359,96(6) erreicht wird, der nahe an denen im hexagonalen Thallium (340 - 345 pm) realisierten Tl-Tl-Abständen liegt, weshalb eine Wechselwirkung zwischen den Atomen nicht auszuschließen ist. Solche kurzen Abstände sind in der Verbindungsklasse der Thalliumsulfiden und -thiosalzen häufig zu beobachten und zeigen sich auch in den Verbindungen $\alpha\text{-Tl}_3\text{S}_4$ (351,6 pm), Tl_2S (Carlinit) (346,4 pm) oder TlAsS_2 (351,1 pm) [61].

3.7 Glasartige Verbindungen im System Tl-Te-S

In manchen Fällen führten sowohl das langsame Abkühlen als auch das Abschrecken von Schmelzen zu glasartigen Verbindungen. Der Aufbau der erhaltenen Gläser lässt Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Schmelzen zu, was eine wichtige Information in Bezug auf die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen darstellt. Außerdem könnte man interessante (optische) Eigenschaften ähnlich wie bei den gut untersuchten Gläsern in den Systemen Tl-As-S/Se erwarten.

3.7.1 Herstellung der glasartigen Verbindung $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ („ $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ “)

0,300 g ($1,47 \cdot 10^{-3}$ mol) Tl, 0,080 ($6,27 \cdot 10^{-3}$ mol) Te und 0,040 ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol) gelber Schwefel wurden unter Argonschutzatmosphäre in eine Quarzampulle eingewogen und 5 h lang auf 350 °C erhitzt, wobei eine Schmelze erhalten wird. Mittels eines Rührmotors wurde die Ampulle während des Temperaturprogramms bewegt, um ein möglichst homogenes Produkt zu erhalten. Anschließend wurde für 4 Wochen bei 200 °C getempert. Man erhält ein schwarzes, bläulich schimmerndes Reaktionsprodukt von muschelartigem Bruch und großer Härte, welches beim Verreiben laut knirscht (s. Abb. 70). Dieses Produkt wird in den folgenden Abschnitten als *langsam abgekühltes* $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ oder $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ bezeichnet.

Durch Wiederaufschmelzen des Glases und anschließendem Abschrecken in flüssigem Stickstoff wurde ein Glas der selben Zusammensetzung erhalten, welches im Folgenden als *abgeschrecktes* $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ oder $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ bezeichnet wird.

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen zeigen keine Bragg-Peaks, was den amorphen Zustand des Reaktionsprodukts bestätigt.

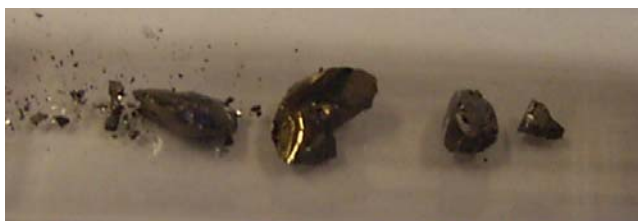


Abbildung 70. Glasartige Verbindung der Zusammensetzung $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$.

3.7.2 Herstellung der glasartigen Verbindung $Tl_{2,6}TeS_2$ („ $Tl_8Te_3S_6$ “)

0,300 g ($1,47 \cdot 10^{-3}$ mol) Tl, 0,070 g ($5,49 \cdot 10^{-3}$ mol) Te und 0,035 g ($1,09 \cdot 10^{-3}$ mol) gelber Schwefel wurden unter Argonschutzatmosphäre in eine Quarzampulle eingewogen und 5 h lang auf 350 °C erhitzt, während die Ampulle mittels eines Rührmotors bewegt wird. Die Schmelze wird in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Man erhält ein schwarzes, silbrig schimmerndes Reaktionsprodukt von muscheligem Bruch und großer Härte, welches beim Verreiben laut knirscht.

Das Pulverdiffraktogramm der Verbindungen zeigen keine Bragg-Peaks, was den amorphen Zustand des Reaktionsprodukts bestätigt.

3.7.3 Herstellung der glasartigen Verbindung Tl_3TeS_2 („ $Tl_9Te_3S_6$ “)

0,386 g ($1,89 \cdot 10^{-3}$ mol) Tl, 0,080 ($6,27 \cdot 10^{-3}$ mol) Te und 0,040 ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol) gelber Schwefel wurden unter Argonschutzatmosphäre in eine Quarzampulle eingewogen und 5 h lang auf 350 °C erhitzt, die Ampulle dabei mittels eines Rührmotors bewegt. Nach dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff erhält man ein schwarzes, silbrig schimmerndes Reaktionsprodukt von muscheligem Bruch und großer Härte, welches beim Verreiben laut knirscht.

Das Pulverdiffraktogramm der Verbindungen zeigen keine Bragg-Peaks, was den amorphen Zustand des Reaktionsprodukts bestätigt.

3.7.4 EDX-Analyse

Unter dem Rasterelektronenmikroskop ist der muschelige Bruch eines Glases zu erkennen. Die EDX-Analyse bestätigt die Anwesenheit von Thallium, Tellur und Schwefel, jedoch ist die Bestimmung der prozentualen Anteile schwierig, da die Peaks für Tl und S nicht aufgelöst werden können und man in verschiedenen Messungen große Schwankungen der Messwerte beobachtet, so dass kein zuverlässiges Ergebnis erhalten werden konnte.

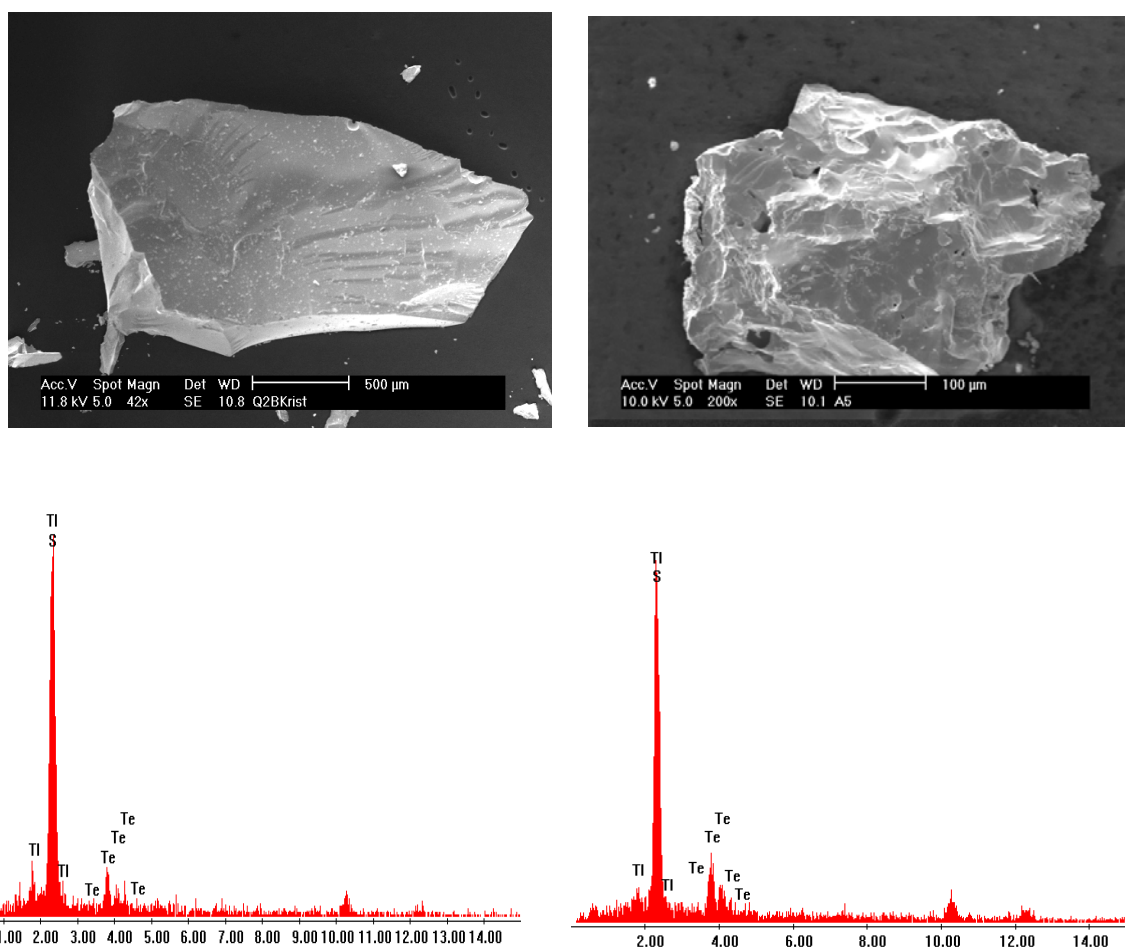


Abbildung 71. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme und EDX-Analyse, rechts: EDX-Untersuchung am Tl₇Te₃S₆-Glas (links) und an einem Bruchstück der kristallinen Verbindung Tl₂TeS₂.

3.7.5 Infrarot/Raman-Spektroskopie

Als lokale Methode eignet sich die Schwingungsspektroskopie, um durch den Vergleich mit entsprechenden kristallinen Phasen Hinweise auf die molekularen Baueinheiten eines Glases zu erhalten. Im den Abbn. 72 und 73 sind die Schwingungsspektren des abgeschreckten sowie des langsam abgekühlten Glases mit der Zusammensetzung Tl_{2,3}TeS₂ dargestellt. In den folgenden Kapiteln werden die Raman-Spektren des abgeschreckten sowie des langsam abgekühlten Glases der Zusammensetzung Tl_{2,3}TeS₂ (,Tl₇Te₃S₆) mit denen der kristallinen Phasen verglichen und der Einfluss des Tl-Gehalts auf die Glasstruktur anhand der IR-Spektren untersucht.

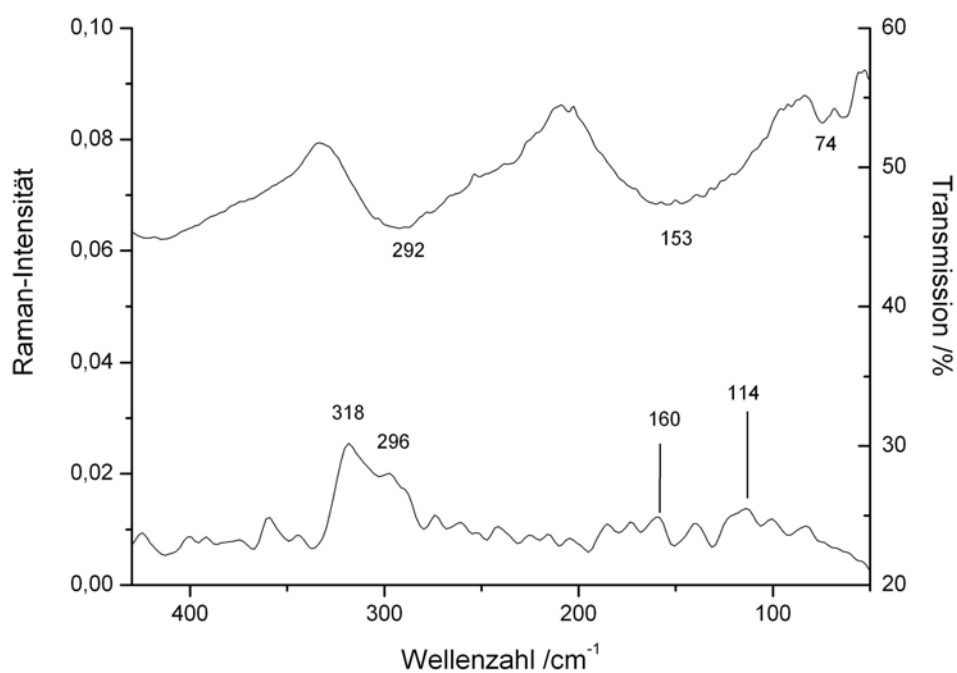


Abbildung 72. Raman- (unten) und FIR-Spektrum (oben) der abgeschreckten glasartigen Verbindung $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ ($\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$).

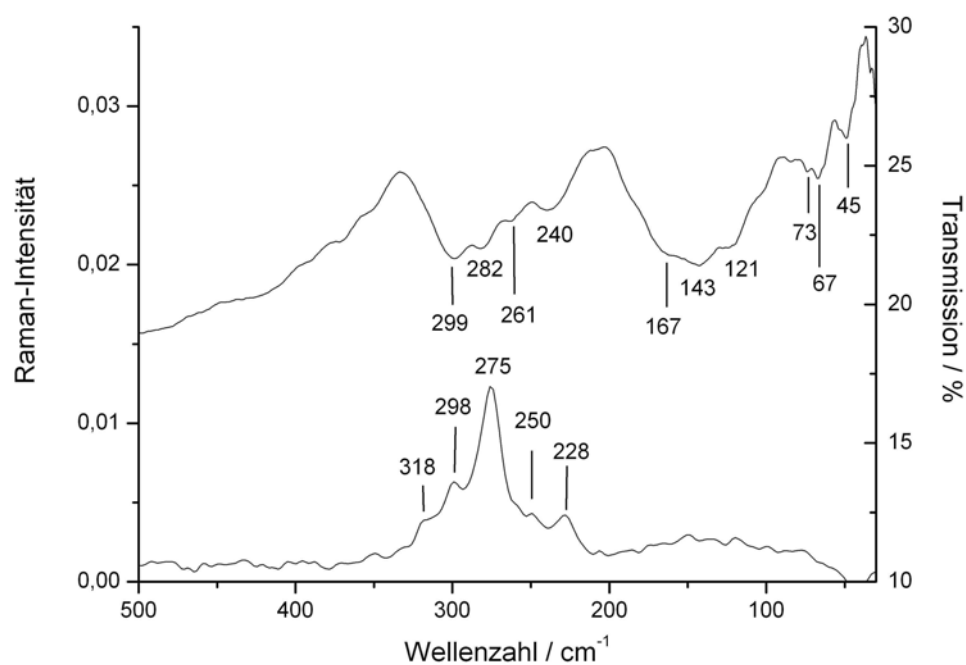


Abbildung 73. Raman- (oben) und FIR-Spektrum (unten) der langsam abgekühlten glasartigen Verbindung $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ ($\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$).

3.7.5.1 Vergleich der Schwingungsspektren des glasartigen Zustands mit den kristallinen Phasen im System Tl-Te-S

Nach dem Abschrecken der Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ ($\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$) wird ein Glas erhalten, welches im Aufbau im wesentlichen der kristallinen Phase Tl_2TeS_2 ähnelt (s. Abb. 74 und Tab. 57). Die Raman-Banden der glasartigen Phase sind durch die Verteilung der interatomaren Abstände im Glas verbreitert, decken sich aber prinzipiell mit den Banden der kristallinen Phase. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der TeS_2^{2-} -Einheit werden beobachtet. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Lage der Banden kann man davon ausgehen, dass in dem so erhaltenen Glas TeS_2 -Einheiten die vorherrschenden Baueinheiten sind. Die Ähnlichkeit der Spektren der kristallinen und der glasartigen Phase legt die Annahme von netzartigen TeS_2 -Schichten wie sie im kristallinen Tl_2TeS_2 beobachtet werden (s. Abb. 65 in Abschnitt 3.5.3), nahe. Im abgeschreckten Glas zeigt sich im Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} Verbreiterung der Te-S-Deformationsschwingung bei 175 cm^{-1} . Die generelle Verbreiterung der Banden ist eine Folge der Variation der Bindungsabständen und -winkeln in der glasartigen Verbindung. In dem Sinne zeigt sich eine Änderung der Thalliumkoordination durch Schwefel mit einer geringeren Symmetrie unterhalb von 120 cm^{-1} in der starken Verbreiterung der betreffenden Banden.

Kühlt man die Tl/Te/S-Schmelze langsam ab, so erhält man ein verändertes Bild. Die intensivste Raman-Bande, die einer symmetrischen TeS_2 -Schwingung zugeordnet werden kann, ist stark verbreitert und das Maximum zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Dennoch sind alle Te-S-Schwingungen des Tl_2TeS_2 -Spektrums, zumindest als Schultern vorhanden. Zusätzlich lassen sich auch neue Banden bei tieferen Wellenzahlen beobachten. Neben der Variation der Bindungslängen bei gleichzeitiger Änderung der Koordinationszahl von Tellur durch Schwefel könnte dies auch eine Folge einer Änderung des S-Te-S-Bindungswinkels der TeS_2 -Einheiten sein, da die relative Lage der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung eines Moleküls vom Bindungswinkel abhängt [18]. Um genauere Aussagen zu erhalten, ist es notwendig, die Symmetrieeigenschaften für die Schwingungsspektren der kristallinen Verbindung Tl_2TeS_2 durch gitterdynamische Berechnungen zu bestimmen.

Die Lage der Te-S-Deformationsschwingung bei 175 cm^{-1} ist in der getemperten Glasphase nicht eindeutig zu erkennen, genauso wie die Tl-S-Banden, die alle unterhalb von 120 cm^{-1} liegen, schlecht aufgelöst sind und sich praktisch als eine einzige stark verbreiterte Bande zeigen. Tatsächlich ist dies eine Folge der Verringerung der Symmetrie durch einen größeren

Bereich an atomaren Abständen in der 1. Koordinationssphäre, wie es für eine glasartige Phase zu erwarten ist. Die FIR-Spektren zeigen generell schlechter aufgelöste Banden, zeigen aber prinzipiell die gleichen Peak-Gruppen wie die Raman-Spektren.

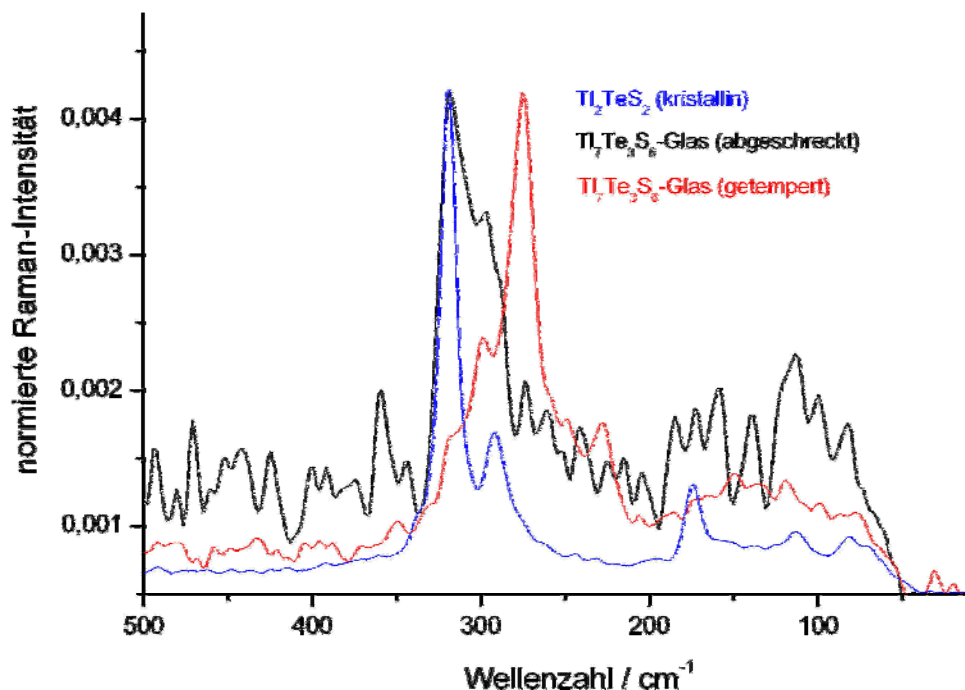


Abbildung 74. Vergleich der Raman-Spektren von kristallinem Tl_2TeS_2 in blau, glasartigem $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ (abgeschreckte Schmelze) in schwarz und $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ (langsames Abkühlen bzw. Tempern) in rot.

Tabelle 57. Zuordnung der Schwingungsbanden im $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ -Glas mit Hilfe der Raman-Banden der kristallinen Phase Tl_2TeS_2 .

Wellenzahl / cm^{-1} , Intensität			
kristallines Tl_2TeS_2	Zuordnung	glasartiges $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ (abgeschreckt)	glasartiges $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ (getempert)
319, s	$\nu_s(\text{Te-S})$	318, m	318, w
292, m	$\nu_{as}(\text{Te-S})$	297, w	298, m
275 sh, w	-	274, w	275, m
-	-	-	250, w
-	-	-	228, m
175, m sh	$\delta(\text{Te-S})$	189 w, 175 w, 159 w	200-50, vw
113, w	Tl-S	113 w, sh	
81, w	Tl-S	100-80, w	

3.7.5.2 Einfluss des Tl-Gehalts auf die Glasstruktur

Im Vergleich der FIR-Spektren der drei Gläser mit unterschiedlichem Tl-Anteil und der kristallinen Phase Tl_2TeS_2 (s. Abb. 75) lässt sich erkennen, dass sich die Te-S-Streckschwingungsbanden mit zunehmenden Tl-Gehalt merklich verbreitert haben und die Aufspaltung der Banden in der kristallinen Phase verloren geht. Mit Erhöhung des Tl-Gehalts nimmt die Intensität der Tl-S-Schwingungen im Verhältnis zu den Te-S-Streckschwingungsbanden zu, wobei die Te-S-Deformationsschwingungen im breiten Bereich der Tl-S-Schwingungen liegen. Die Raman-Spektren der Gläser $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ und Tl_3TeS_2 in Abb. 74 zeigen dabei die selben Verhältnisse. Im Raman-Spektrum des Glases Tl_3TeS_2 („ $\text{Tl}_9\text{Te}_3\text{S}_6$ “) lässt sich nur noch eine schwache, breite Bande unterhalb von 200 cm^{-1} im Bereich der Tl-S-Schwingungen detektieren. Die Zunahme des Tl-Gehalts im Glas hat offensichtlich eine Auflösung der TeS_2 -Teilstruktur, wie sie im Glas mit der Zusammensetzung „ $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ “ ($\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$) gefunden wird, zur Folge.

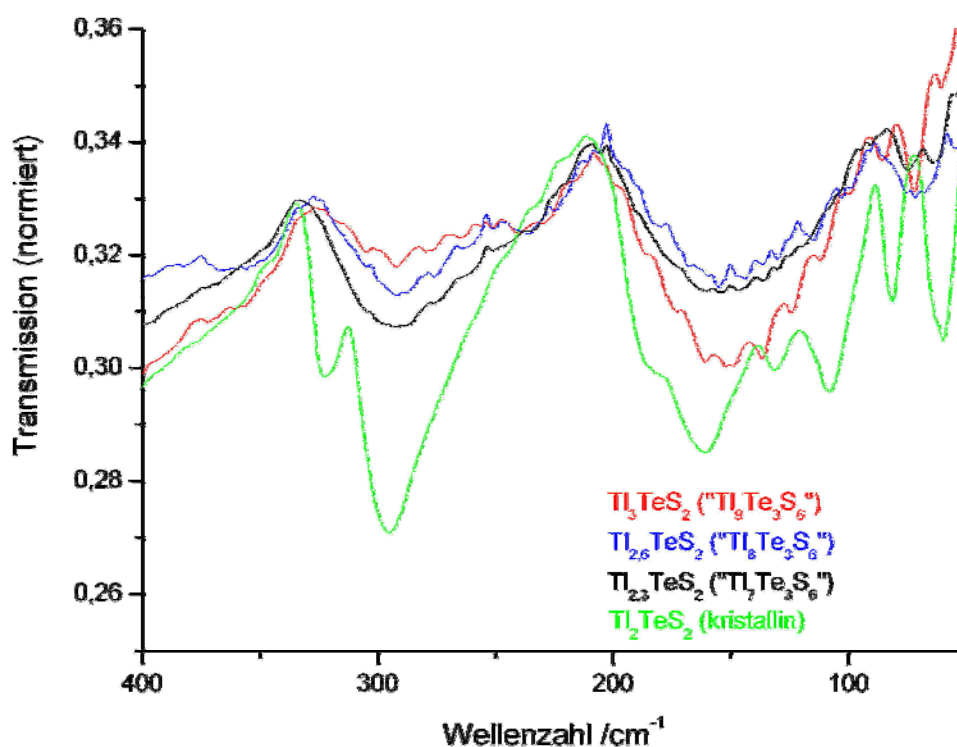


Abbildung 75. Vergleich der FIR-Spektren der Gläser mit den Zusammensetzungen $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$, $\text{Tl}_{2,6}\text{TeS}_2$ und Tl_3TeS_2 , die durch Abschrecken der Schmelzen erhalten wurden.

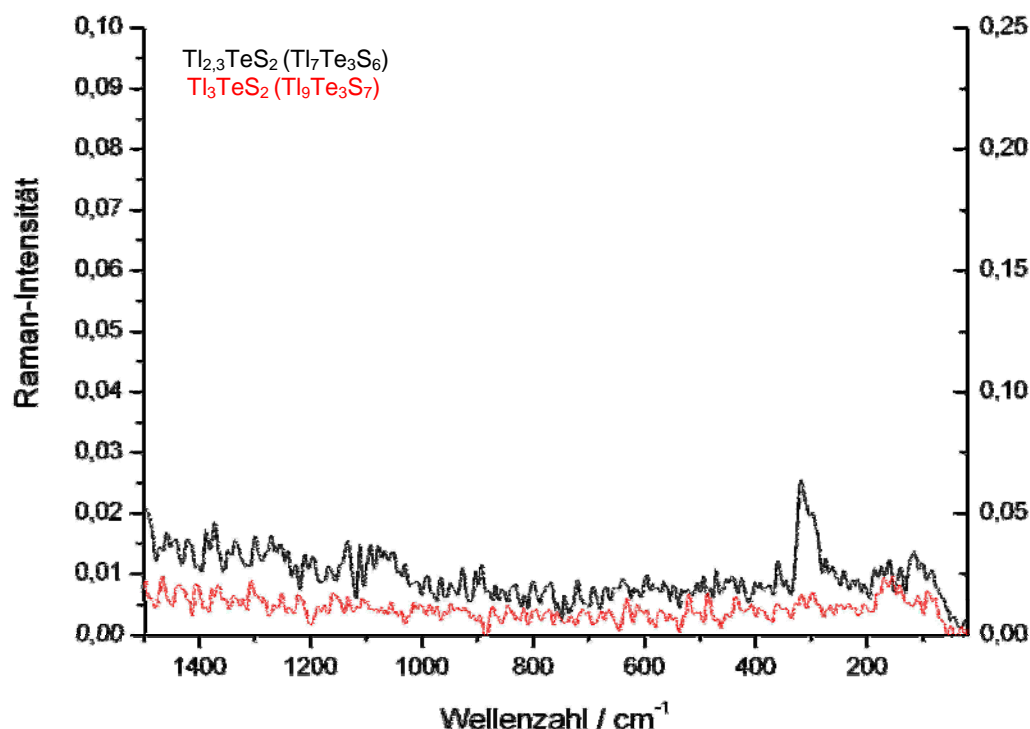


Abbildung 76. Vergleich der Raman-Spektren der Gläser mit den Zusammensetzungen $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ und Tl_3TeS_2 , die durch Abschrecken der Schmelzen erhalten wurden.

3.7.6 Thermische Analyse

Die DSC-Diagramme der glasartigen Verbindungen zeigen prinzipiell das gleiche Bild. Das DSC-Diagramm von $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ („ $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ “) (s. Abb. 77) zeigt im Bereich von -5 °C bis 0 °C ein exothermes Signal sehr geringer Intensität. Danach beobachtet man ein relativ breites endothermes Signal und die Kurve nimmt einen typischen Verlauf für einen Übergang zwischen einer glasartigen Phase und ihrer Schmelze [57], wobei man hier von einem Glas-Glas-Übergang ausgehen muss, da bei dieser Temperatur kein flüssiger Zustand beobachtet wird.

Bei 101 °C tritt eine Kristallisation in mehreren Schritten ein (s. Abb. 78). Das Kristallisationsprodukt schmilzt bei $213,8\text{ °C}$ in einer Gruppe von 3 endothermen Signalen, was annähernd dem Schmelzverhalten von Tl_2TeS_2 entspricht (s. Abb. 67). Tatsächlich zeigt das Pulverdiffraktogramm (s. Abb. 73), dass das Kristallisationsprodukt hauptsächlich aus Tl_2TeS_2 sowie aus Tl_2S besteht. Der hohe Untergrund im Diffraktogramm weist dabei auf einen großen amorphen Anteil im untersuchten Pulver hin.

Der Verlauf der DSC-Kurve für alle untersuchten Gläser, die hier nicht abgebildet sind, zeigt die gleichen Merkmale wie für das Glas $\text{Ti}_{2,3}\text{TeS}_2$ („ $\text{Ti}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ “), jedoch mit unterschiedlichem Temperaturen für den beobachteten Glas-Glas-Übergang und die einsetzende Kristallisation. Diese sind für alle drei untersuchten Verbindungen in Tab. 58 dargestellt.

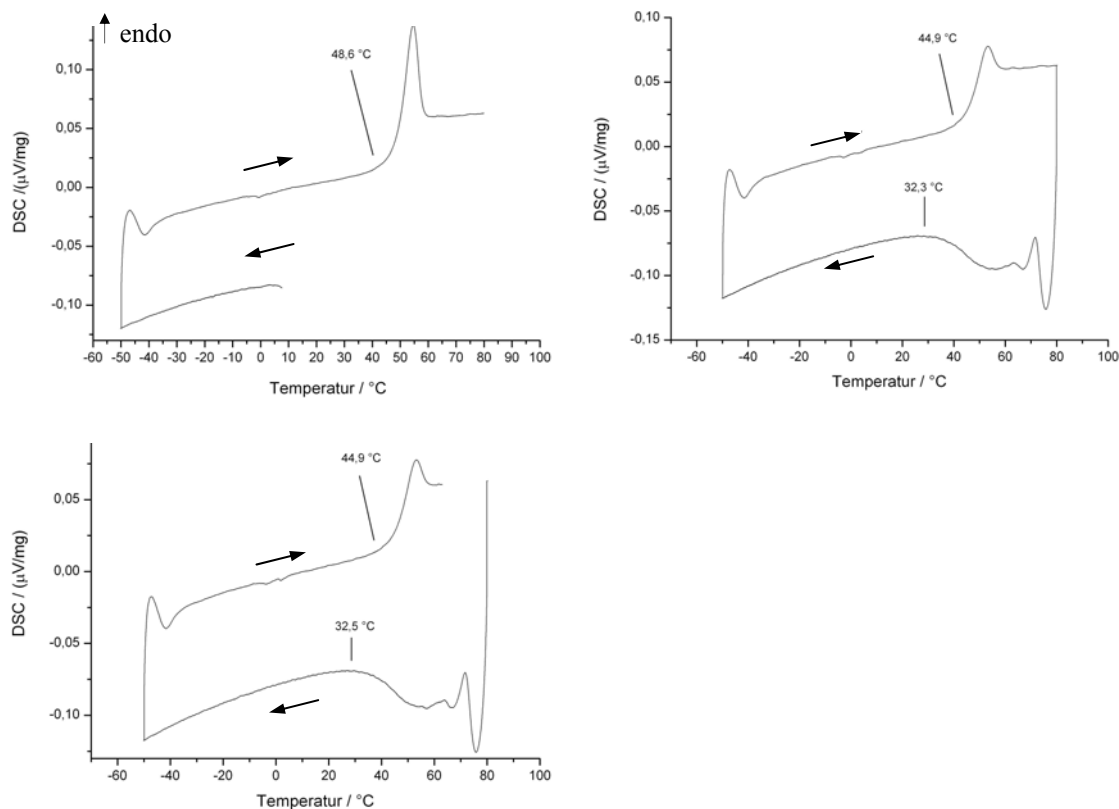


Abbildung 77. DSC-Diagramme (3 Zyklen) der glasartigen Verbindung $\text{Ti}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ (langsam gekühlt).

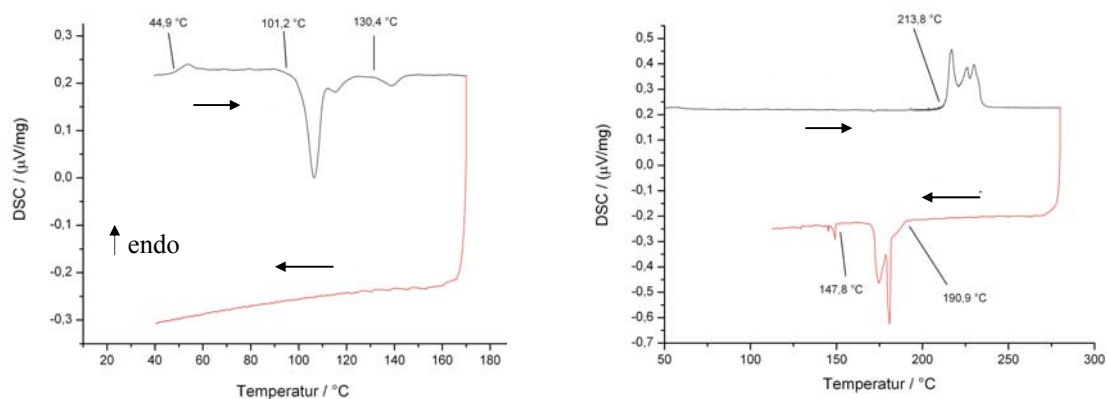


Abbildung 78. DSC-Diagramme der glasartigen Verbindung $\text{Ti}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ bei höheren Temperaturen.

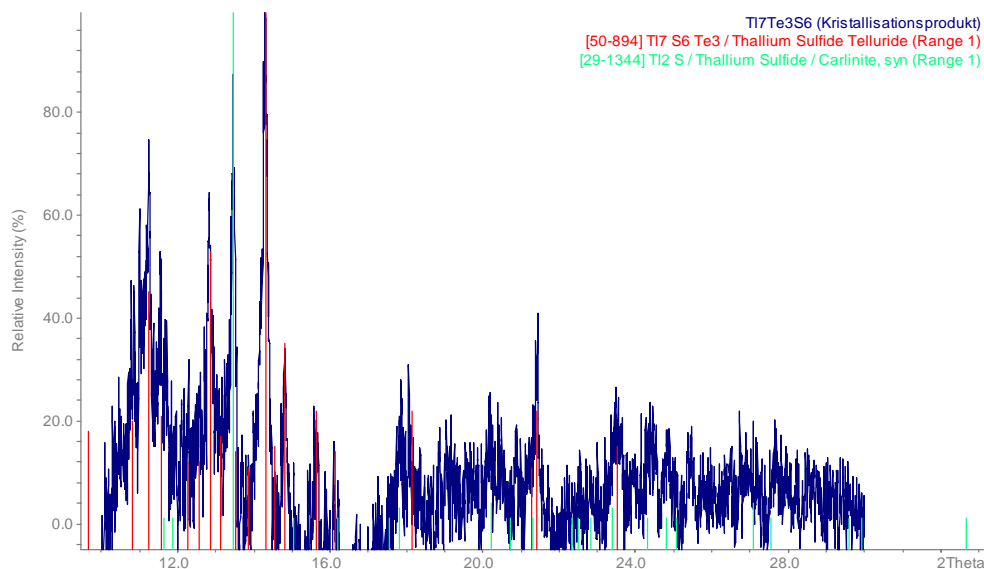


Abbildung 79. Pulverdiffraktogramm des Kristallisationsproduktes des Glases mit der Zusammensetzung $\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$ ($\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$); Tl_2TeS_2 ist in der Datenbank PDF-2 [58] fälschlicherweise als $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ eingetragen.

Tabelle 58. Änderung der thermischen Eigenschaften der untersuchten Gläser mit dem Tl-Gehalt.

Glas	Temperatur des Glas- Übergangs /°C	Kristallisationspunkt /°C
$\text{Tl}_{2,3}\text{TeS}_2$	45	101
$\text{Tl}_{2,6}\text{TeS}_2$	45	91
Tl_3TeS_2	58	95

3.7.7 Zusammenfassung und Diskussion

Durch Abschrecken einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ wird ein glasartiger Festkörper erhalten. Mithilfe der Raman-Spektroskopie lässt sich zeigen, dass das langsame Abkühlen einer Schmelze unterhalb des Transformationspunkts zu einer glasartigen Verbindung führt, deren Struktur sich im Vergleich zur abgeschreckten Phase unterscheidet. Das typische Relaxationsverhalten eines Glases ist auch in den DSC-Messungen sichtbar, da der endotherme Peak des ersten Zyklus (langsam abgekühltes Glas) eine Differenz von 4 °C zu den weiteren Signalen aufweist. Um die strukturellen Veränderungen bei diesem Übergang zu verfolgen, sind lokale Methoden, wie die (temperaturabhängige) Ramanspektroskopie oder bestenfalls NMR-Methoden geeignet.

Aus dem Vergleich der Schwingungs-, insbesondere der Raman-Spektren der glasartigen und kristallinen Verbindungen im System Tl-Te-S, geht hervor, dass im Glas TeS_2 -Baueinheiten in einem regellosen Netzwerk, ähnlich wie im Tl_2TeS_2 (s. Abb. 65), angeordnet sind, welches

mit einem zunehmenden Anteil an Thallium zerstört wird, während die Tl-S-Teilstruktur bei Erhöhung des Tl-Gehalts mehr oder weniger erhalten bleibt. Die S-Te-Abstände variieren im Vergleich zur kristallinen Phase, was sich an der starken Verbreiterung der Banden und Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen festmachen lässt. Die Lockerung und Variation der Te-S-Bindung ist sicherlich die Folge einer Änderung der Schwefelkoordination durch die Thalliumatome. Umgekehrt ändert sich die Thalliumumgebung durch die Schwefelatome, was sich in den stark verbreiterten Banden unterhalb von 200 cm^{-1} äußert. Diese Tendenzen sind im langsam abgekühlten Glas am stärksten ausgebildet. Die Verringerung der Symmetrie in den Gläsern äußert sich in der generellen starken Verbreiterung der beobachteten Banden im Vergleich zur kristallinen Phase. Die IR/Raman-Spektren der abgeschreckten und der langsam abgekühlten (getemperten) Schmelze der Zusammensetzung $\text{Tl}_7\text{Te}_3\text{S}_6$ unterscheiden sich dabei deutlich und stellen zwei Zustände auf dem Weg ins thermodynamische Gleichgewicht dar.

Interessanterweise zeigen alle untersuchten Gläser, auch Tl_3TeS_2 , einen Glas-Glas-Übergang je nach Zusammensetzung zwischen 45 und 58 °C (s. Tab. 58), wenn sie auch keinen systematischen Gang mit dem steigendem Tl-Gehalt zeigen. Da die Schwingungsspektren von Tl_3TeS_2 eine zunehmende Zerstörung der TeS_2 -Teilstruktur mit steigendem Tl-Anteil anzeigen, die Tl-S-Schwingungen jedoch zu beobachten sind, muss man davon ausgehen, dass der Phasenübergang aufgrund von strukturellen Änderungen in der Tl-S-Teilstruktur erfolgt.

Es sind keine TeS_3 -Baueinheiten im Glas enthalten, für die ν_s in der Nähe von 338 cm^{-1} liegen müsste. Baugruppen, in denen Polysulfidketten vorliegen, können ebenfalls ausgeschlossen werden, da keine S-S-Schwingungen im Raman-Spektrum beobachtet werden.

3.8 Zusammenfassung und Ausblick

In den ternären Thallium-Chalkogen-Systemen Tl-Te-O und Tl-Te-S konnten drei neue kristalline Verbindungen dargestellt und deren Kristallstruktur bestimmt werden. Mit der Verbindung β -Tl₂TeO₃ wurde eine neue, metastabile Phase der bereits bekannten orthorhombischen Modifikation α -Tl₂TeO₃ synthetisiert. Die β -Form wandelt sich bei ca. 430 °C in die α -Form um.

Im System Tl-Te-S wurden die Kristallstrukturen der Thiotellurate Tl₂TeS₃ und Tl₂TeS₂, deren (ungefähre) Zusammensetzungen bereits bekannt waren [34], anhand von Einkristallstrukturanalysen aufgeklärt. Das Thallium(I)thiotellurat mit dem TeS₂²⁻-Anion, welches der 8-N-Regel folgt, kann als Zintl-Phase betrachtet werden. Sowohl im Tl₂TeS₃ als auch im Tl₂TeS₂ sind die Te-S-Bindungen im Vergleich zu anderen (Alkalimetall-) Verbindungen deutlich länger, was eine abnehmende Ionizität der Thalliumchalkogenide aufgrund des weniger elektropositiven Charakters des Thalliums zeigt. Die optisch bestimmte Bandlücke von Tl₂TeS₃ ist deutlich kleiner als diejenigen, die für ähnliche Alkalimetallthiotellurate bestimmt wurden [43]. Für Tl₂TeS₂ konnte aufgrund eines nicht phasenreinen Produkts kein aussagekräftiges Absorptionsspektrum gewonnen werden, wobei man aufgrund des geringeren Schwefelanteils und des metallischen Aussehens eine kleinere optische Bandlücke erwarten würde als für Tl₂TeS₃.

Darüberhinaus lassen sich Aussagen über glasartige Zustände im System Tl-Te-S machen, die auch Rückschlüsse auf die Schmelzen zulassen. Die Zusammensetzung Tl_{2,3}TeS₂ ("Tl₇Te₃S₆") erstarrte sowohl beim langsamen Abkühlen als auch beim Abschrecken glasartig. Die Schwingungsspektren der beiden Zustände unterscheiden sich durch eine Verschiebung und Verbreiterung der intensivsten Bande zu kleineren Wellenzahlen. Durch den Vergleich der Schwingungsspektren der kristallinen und glasartigen Phasen kann man davon ausgehen, dass TeS₂-Einheiten zu einem regellosen Netzwerk mit einem relativ weiten Bereich von Bindungslängen miteinander verknüpft sind und dass bei den untersuchten Zusammensetzungen TeS₃-Einheiten oder Polysulfidketten vorliegen.

Durch ein Erhöhen des Tl-Anteils im Glas wird die TeS₂-Teilstuktur weitgehend zerstört, wie man in den Schwingungsspektren des Glases Tl₃TeS₂ in den Abbn. 75 und 76 erkennen kann. Dennoch kann man im DSC-Diagramm auch bei diesem Glas eine Phasenumwandlung bei 58 °C entsprechend einem Glas-Glas-Übergang beobachten. Da alle untersuchten Gläser diese

Umwandlung bei leicht verschobener Temperatur mit ähnlicher Wärmetönung zeigen, lässt darauf schließen, dass in dieser Phasenumwandlung eine Umstrukturierung der TLS_x -Teilstruktur, nicht der TeS_2 -Baueinheiten maßgeblich ist.

Der nächste Schritt besteht in der Untersuchung der optischen Eigenschaften von solchen Gläsern, die aufgrund eines im Vergleich zu den As-S/Se-Systemen relativ schmalen Glasbereichs bisher wenig Aufmerksamkeit fanden. Andererseits könnten die Thiotellurat-Gläser einen interessanten Vergleich zu den Oxotelluratgläsern [4] liefern, die relativ gut untersucht wurden.

4 Methoden zur Produktcharakterisierung

4.1 Röntgenographische Methoden

4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen mit dem Image Plate Guinier Camera (Huber G670) Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha_1$) wird die Probe fein zerrieben und etwa 1 cm hoch in eine Glaskapillare (Innendurchmesser: 0,2 mm) gefüllt und in die Mitte des Aufnahmekreises gesetzt. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme, erfolgt über die mitgelieferte Software STOE WinXPow 1.07 (s. Abschnitt 5.9) Die Identifizierung einer Substanz erfolgt durch den Vergleich des aufgenommenen Diffraktogramms mit den in der Datenbank PDF-2 [58] gespeicherten Daten, andererseits durch den Vergleich mit berechneten Diffraktogrammen.

4.1.2 Einkristallstrukturuntersuchungen

4.1.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Streuwelle eines Atoms i ist als komplexe Größe zu beschreiben

$$F_c(\text{Atom } i) = f_i e^{i\Phi_i} \quad (6)$$

$$\text{mit der Phasenverschiebung } \Phi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (7)$$

Die für die gesamte Struktur resultierende Streuwelle nennt man Strukturfaktor F_c . Er ergibt sich für jeden Reflex hkl aus der Summe aller i Atome der Elementarzelle unter Berücksichtigung ihrer einzelnen Phasenverschiebungen zu:

$$F_o(hkl) = \sum f_i [\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (8)$$

Sind alle Einzelwellen, die Strukturfaktoren $F_o(hkl)$, mit ihren Phasen bekannt, so lässt sich durch eine Fourier-Synthese die Elektronendichtefunktion δ (Gl. 4), also die Kristallstruktur, berechnen.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (9)$$

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \{ \cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)] \} \quad (10)$$

Das zentrale Problem der Röntgenstrukturanalyse besteht darin, dass nur die Intensitäten und nicht die Amplituden experimentell zugänglich sind. Die Lösung dieses sogenannten Phasenproblems kann auf verschiedene Weise angegangen werden.

4.1.2.2 Strukturlösung und -verfeinerung

Aus der *Patterson-Synthese* erhält man vorwiegend das Teilgitter der Schweratome. Die Ableitung des Strukturmodells erfolgt über eine analoge Fourier-Synthese, wobei die gemessenen F_0^2 -Werte direkt in die Pattersonfunktion P_{uvw} eingesetzt werden

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot (\cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)]) \quad (11)$$

Da in den F_0^2 -Werten keine Phaseninformation enthalten ist, lassen sich nur die interatomaren Abstandsvektoren u, v, w mit deren Intensitäten ermitteln.

Die *direkten Methoden* bedienen sich statistischer Methoden, um Zusammenhänge zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den Phasen zu ermitteln. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu weiteren Phasen. Durch eine Fourier-Synthese erhält man daraus die Lageparameter der Atome.

Die *Differenz-Fouriersynthese* ist die übliche Methode, um ein Strukturmodell schrittweise zu vervollständigen. An jedem Punkt der Fourierdarstellung wird vom Ergebnis der Summation (mit den beobachteten F_0 -Werten) das Ergebnis einer Summation der berechneten F_c -Werten abgezogen. Auf diese Weise lassen sich Abbrucheffekte reduzieren und die Lagen der leichteren Atome bestimmen, die nun als deutliche Elektronendichte-Maxima auftreten.

Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird das Strukturmodell durch Berechnung mehrerer Zyklen schrittweise optimiert, so dass die Differenzen der beobachteten und der berechneten Strukturfaktoren bzw. Intensitäten möglichst klein werden. Durch diese Vorgehensweise lassen sich die Lagen der einzelnen Atome sehr genau bestimmen. Zur Beurteilung der Güte eines Strukturmodells dient der konventionelle R -Wert, der gewichtete R -Wert, wR_2 , und der „Goodness of Fit“ (GooF), S der sich berechnet zu:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum_{hkl} \|F_0\|}} \quad (12)$$

wR_2 beinhaltet die quadrierten Fehler und ist deshalb zwei- bis dreimal so groß wie bei der Verfeinerung gegen F_0 -Daten.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}} \quad (13)$$

In den GooF S geht auch der Grad der Überstimmung der Strukturparameter ein. S sollte bei einer korrekt bestimmten Struktur Werte um Eins annehmen.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m - n}} \quad (14)$$

mit m : Anzahl der Reflexe, n : Anzahl der Parameter.

Beim internen R -Wert R_{int} wird über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt, er gibt Hinweise auf die Richtigkeit der gewählten Raumgruppe.

4.1.2.3 Auslenkungsparameter

Der Atomformfaktor beschreibt das Streuvermögen ruhender Atome (in Abhängigkeit vom Beugungswinkel θ und von der Wellenlänge λ unter der Annahme, dass deren Schwerpunkte genau auf den Netzebenen liegen. Diese führen jedoch, in Folge von Wärmebewegungen, Schwingungen um ihre Ruhelagen aus mit dem Quadrat der Auslenkungsamplitude u_i^2 für das

Atom i senkrecht zur Netzebene. Die Atomformfaktoren erfahren auf diese Weise eine zusätzliche Schwächung (exponentieller Abfall) siehe Gl. (15).

$$f' = f \cdot e^{-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (15)$$

mit

$$U = u^2 = \frac{B}{8\pi^2} \quad (16)$$

B: Debye-Waller-Faktor

In der Realität sind die Auslenkungsamplituden von der Raumrichtung abhängig und oftmals wirklichkeitsgetreuer durch ein Ellipsoid zu beschreiben. Diese anisotrope Auslenkung wird durch ein Auslenkungsellipsoid mit drei Hauptachsen U_1 , U_2 und U_3 beschrieben. Dessen Form und Lage wird durch die sechs U^{ij} -Parameter in Gl. (17) angegeben. Für schwere Atome sollten diese zwischen 0,005 und 0,02 Å² liegen.

$$f' = f \cdot e^{-2\pi^2 (U^{11} h^2 a^{*2} + U^{22} k^2 b^{*2} + U^{33} l^2 c^{*2} + 2 \cdot U^{23} kl b^* c^* + 2 \cdot U^{13} hl a^* c^* + 2 \cdot U^{12} hk a^* b^*)} \quad (17)$$

4.1.2.4 Datensammlung

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgt mit zwei IPDS Diffraktometern. Messungen bei Raumtemperatur werden am IPDS-1 durchgeführt, Tieftemperaturmessungen am IPDS-II, welches über ein Stickstoffkühlsystem verfügt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgt mit Bildplatten, wobei zweidimensionale Ausschnitte aus der Ewaldkugel vermessen werden. Während der Messung wird der Kristall um einen vorgegebenen Winkelbetrag um eine Achse gedreht, die aus Gründen der Informationsgewinnung nicht mit einer realen Achse zusammenfallen sollte. Das Belichten, Auslesen und Löschen wird für verschiedene Winkelstellungen wiederholt, bis genügend Informationen gesammelt sind. Für Aufnahme, Reflexsuche, Indizierung, Integration sowie Lorentz- und Polarisationskorrektur werden die entsprechenden Programme des STOE-Software-Pakets [IPDS-Software: Programmpaket zur Messung und Auswertung von IPDS-Daten, STOE&Cie, Darmstadt **1998**] benutzt.

4.1.3 Hochtemperatur-Einkristallstrukturanalyse

Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, eine Datensammlung bei Temperaturen bis etwa 600 °C durchzuführen. Mit einer Heizwendel, am Goniometerkopf möglichst nahe am Messkristall befestigt wird, kann die Temperatur des Kristalls auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Je nach Abstand des Messkristalls zu der Heizwendel muss für die Temperaturbestimmung ein Fehler von bis zu ± 10 °C angenommen werden.

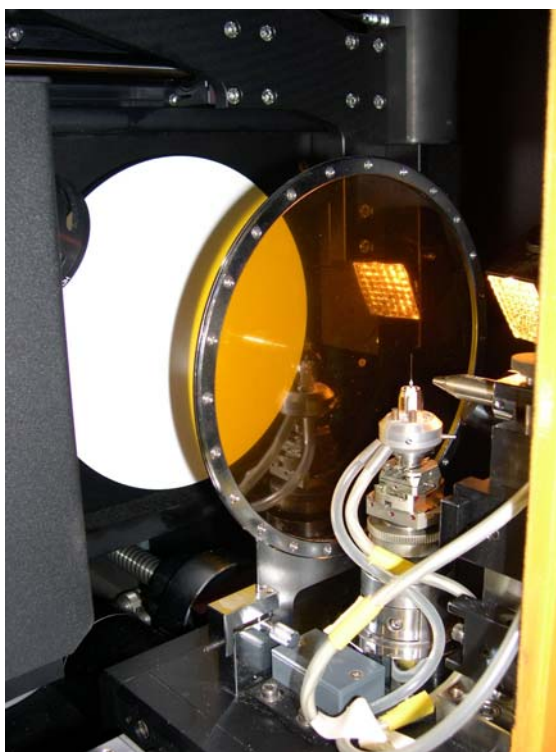


Abbildung 80. IPDS-Diffraktometer für die Hochtemperatur-Einkristallstrukturanalyse. Der Kristall wird mit einer Heizwendel, der auf dem Goniometerkopf befestigt ist, auf die gewünschte Messtemperatur gebracht.

4.1.4 Überprüfung der Kristallqualität mit Hilfe einer Präzessionskamera

Zur Überprüfung der Kristallqualität wird der Kristall in einer Glaskapillare auf einem Goniometerkopf befestigt und dieser auf eine Präzessionskamera montiert. Es wird eine unorientierte, stehende Aufnahme des Kristalls gemacht. Die Reflexe werden auf Bildplatten (image plates) aufgezeichnet und die Informationen mit einem Scanner ausgelesen. Die Aufnahme lässt Rückschlüsse auf die Symmetrie und auf die Einkristallinität eines Kristalls zu.

4.2 Infrarot- und Raman-Schwingungsspektroskopie

Die IR/-Raman-Schwingungsspektroskopie ist eine geeignete lokale Methode, um kristalline Feststoffe zu untersuchen. Die Ramanspektroskopie ist zudem gut geeignet, um zur Strukturaufklärung von Gläsern beizutragen. Gläser unterscheiden sich vom kristallinen Festkörper durch die Abwesenheit von einer Fernordnung. Man kann jedoch in kurzer und mittlerer Reichweite Strukturelemente identifizieren, durch deren regellose Verknüpfung das gesamte Netzwerk aufgebaut ist. Oft lassen sich Baugruppen, die in den entsprechenden kristallinen Verbindungen auftreten, auch in der Glasstruktur antreffen. Dabei ist die unregelmäßige Vernetzung der Grund für eine Variation von Bindungswinkeln und -längen im Glas. Die Interpretation dieser Schwingungsspektren wird durch das Fehlen einer vereinfachenden Symmetrie erschwert, so dass keine theoretischen Berechnungen von Normalmoden der Strukturgruppen in Gläsern möglich sind. Dennoch lassen sich durch Vergleich mit den Raman-Spektren der kristallinen Phase im Glas wiederkehrende Signalkomponenten erkennen und somit zumindest bestimmte Baugruppen in der ungeordneten Struktur identifizieren (Fingerprint).

4.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der Differenzthermischen Analyse wird die Temperatur einer Probe mit der eines inerten Referenzmaterials, während ein Temperaturprogramm durchlaufen wird, verglichen. Die Temperatur der Probe und der Referenz ist solange gleich bis in der Probe ein Wärmefluss (durch Schmelzen, Zersetzung, Fest-Fest-Phasenübergang usw.) stattfindet. Erfolgt eine endotherme Phasenumwandlung, ist die Temperatur der Probe geringer als die des Referenzmaterials. Entsprechend ist die Proben temperatur höher, wenn es sich um einen exothermen Prozess handelt. Bei der DSC wird das Messverfahren so modifiziert, dass die bei einem Vorgang freiwerdenden Wärmemenge direkt bestimmt werden kann. Als Tiegelmaterial stehen wahlweise kaltverschweißte Aluminiumtiegel oder Quarztiegel, welche sich mit einem Acetylenbrenner zuschmelzen lassen, zu Verfügung.

4.4 UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie

Die Messung der optischen Eigenschaften eines Materials gehört zu den wichtigsten Methoden, um die Bandlücke eines Halbleiters zu bestimmen. Liegt das Minimum des Leitungsband und das Maximum des Valenzbandes an der selben Stelle im k -Raum (*direkte Bandlücke*), lässt sich der Abstand zwischen ihnen direkt aus dem Einsetzen von Absorption elektromagnetischer Strahlung bestimmen. Sobald die Frequenz der einfallenden Photonen $h\nu$ gleich der Größe der Bandlücke ist, kann man einen abrupten Anstieg der Absorption messen. Liegen Maximum und Minimum von Valenz- und Leitungsband an unterschiedlichen Stellen des k -Raums, muss auch ein Phonon am Absorptionsprozess teilnehmen (*indirekter Übergang*). Da das Phonon ebenfalls eine Energie $h\nu(k)$ beisteuert, ist die Photonenenergie an der Absorptionsschwelle um diesen Betrag kleiner als die tatsächliche Energielücke (s. Abb. 81). Dieser Effekt macht typischerweise nur einige 10^{-2} eV aus, und ist deshalb für Halbleiter mit sehr geringer Bandlücke (kleiner als 0,1 eV) von Bedeutung [59].

Die Probe wird fein zerrieben zwischen zwei Streifen von handelsüblichen transparenten Klebeband aufgebracht und anschließend in den Strahlengang gebracht.

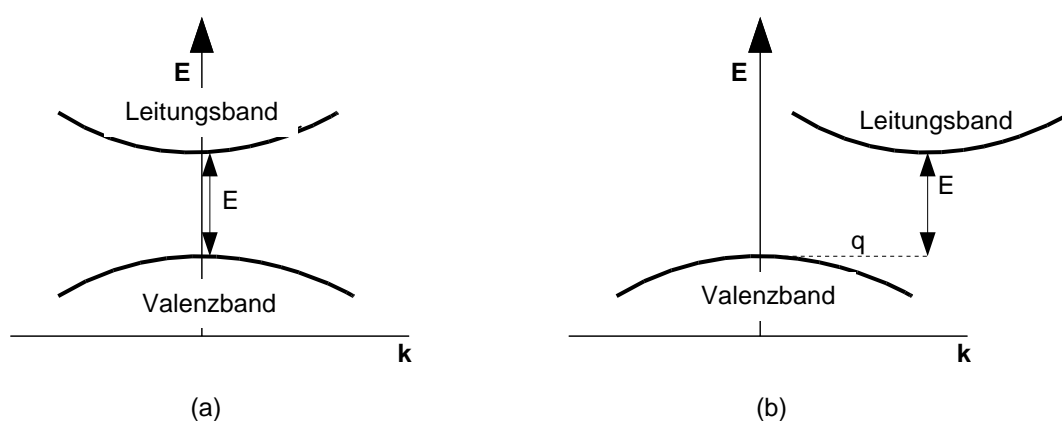


Abbildung 81. Absorption eines Photons durch einen direkten (a) und einen indirekten (b) Übergang. Für den direkten Übergang entspricht diese Energie einer Frequenz $\nu = E_g/h$, beim indirekten Übergang entspricht diese Schwelle der Frequenz $\nu = E_g/h - \nu(q)$.

4.5 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDAX)

Das EDAX-Verfahren bedient sich der Röntgenfluoreszenz zur Bestimmung der Zusammensetzung von Festkörpern. Die Auswertung der Röntgenspektren ermöglicht die Identifizierung einzelner Elemente anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung und deren Quantifizierung. Die Intensitäten der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung werden mit einem Si(Li)-Detektor erfasst. Unter gleichen Anregungsbedingungen werden abhängig von der Zusammensetzung der Probe unterschiedliche Intensitäten I für die verschiedenen charakteristischen Spektrallinien gemessen.

Für eine quantitative Auswertung sind deshalb die gemessenen Intensitäten bezüglich der Probeneinflüsse zu korrigieren: Die Reflexion und Energieabnahme der Elektronen entlang ihrer Bahnen ist von der Matrix- bzw. Ordnungszahl abhängig. Da die emittierten Röntgenquanten auf dem Weg zur Probenoberfläche absorbiert werden, ist die Schichtdicke bzw. die Tiefenverteilung der generierten Strahlung von großer Bedeutung. Weiterhin können die emittierten Röntgenstrahlen wiederum charakteristische und kontinuierliche Fluoreszenzstrahlung in der Probe anregen.

Der Fehler, der durch unterschiedliche Schichtdicken verursacht wird, kann durch eine automatische Rechner-Routine näherungsweise korrigiert werden. Um Absorptionseffekte gering zu halten sollten möglichst glatte Oberflächen ausgewählt werden. Der Meßfehler liegt dennoch zwischen 3% und 10%.

4.6 Elementaranalyse

Mit der CHNS-Elementaranalyse kann der gewichtsmäßige Anteil der Elemente Kohlenstoff, Wassestoff, Stickstoff und Schwefel in einer Probe bestimmt werden. Die Probe wird im Sauerstoffstrom bei 1010 °C verbrannt. Das entstehende Gasgemisch wird über einen Kupferkatalysator geleitet, um die Stickoxide zu reduzieren. Anschließend werden die Gase CO_2 , H_2O , N_2 und SO_2 gaschromatographisch getrennt und detektiert.

4.7 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands der Verbindung wurde nach der 4-Punkt-Gleichstrommethode [60] gemessen. Zur Herstellung einer Probe wurden röntgenreine Pulverpresslinge hergestellt und bei der Herstellungstemperatur in einer Quarzglasampulle für 24 h gesintert. Die Kontaktierung des Pulverpresslings erfolgte mit Cu-Drähten, die mit einem speziellen Silberkleber auf der Probe angebracht wurden.



Abbildung 82. Links: Ofen für die temperaturabhängige Widerstandsmessung; rechts: Messlanze mit der kontaktierten Probe von Tl_2TeS_3 .

4.8 Verzeichnis der verwendeten Geräte

- Argon-Glove-Box (M. Braun, D-Garching)
- Imaging-Plate-Diffraction-System, IPDS I (Stoe & Cie, D-Darmstadt)
- Imaging-Plate-Diffraction-System, IPDS II (Stoe & Cie, D-Darmstadt)
- Pulverdiffraktometer, Stadi P (Stoe & Cie, D-Darmstadt)
- Pulverdiffraktometer, G670 (Huber, D-Rimsting)
- UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrometer (Varian, Palo Alto/USA)
- UV-Vis-Spektrophotometer, Cary 50, Varian, Palo Alto/USA
- DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch GmbH, D-Selb)
- Rasterelektronenmikroskop/EDAX, XL 40 (Philips)
- IR-Spektrometer IFS/66v/S (Bruker)
- FUJI BAS 2500 Scanner, FUJI, Tokyo/J
- Euro Vektor CHNS-O-Elementaranalysator EuroEA 3000 (HEKAtech GmbH, D-

Wegberg)

- Säureaufschlußbomben, 4744 / 4749 (Parr Instrument Company, Moline / USA)
- Duranglasampullen (Boroclear-Rohr, Innendurchmesser: 9 mm; Wandstärke: 3,5mm)
(Glas-Vertrieb Braun, D-Aachen)

4.9 Verzeichnis der verwendeten Computerprogramme

- X-SHAPE [X-SHAPE Version 1.06, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt 2001] und X-RED
[6 X-RED Version 1.22, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt 2001]
Programme zur Optimierung der Gestalt von Einkristallen und anschließender
numerischer Absorptionskorrektur
- SHELXS-86/ -97 [G.M. Sheldrick, *SHELXS-86 / -97*, Programme zur
Röntgenstrukturanalyse, Göttingen, **1986/1997**]
Programme zur Berechnung eines Strukturvorschlags aus Diffraktometerdaten unter
Verwendung von Patterson- bzw. direkten Methoden
- SHELXL-93/ -97 [G.M. Sheldrick, *SHELXL-93 / -97*, Programme zur Verfeinerung
von Kristallstrukturen, Göttingen, **1996/1997**]
Programme zur Strukturverfeinerung durch Differenz-Fourier-Synthese, “least-
squares”-Verfeinerung und Wichtungsfunktion mit Darstellung von Bindungslängen
und -winkeln
- Platon [A.L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht
University, Utrecht, **1998**]
Programm zur Raumgruppen- und Symmetrieanalyse
- Diamond 3.0 [Crystal Impact GbR, Bonn **2004.**]
Visualisierungs- und Archivierungsprogramm für Kristallstrukturen
- STOE WinXPow 1.07, Stoe&Cie GmbH, Darmstadt [[STOE & Cie GMBH, *Visual X-
POW 1.07*, Darmstadt, **2000.**] und STOE Win XPOW [STOE & Cie GMBH, *Visual
Win X-POW 1.04*, Darmstadt, **1998**]
Programm zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
- NETZSCH Proteus 4.7.0 [NETZSCH-Proteus 4.7.0 -Thermal Analysis-, Netzsch
GmbH, Selb.]
Programm zur Auswertung von DSC/DTA-Messungen

- BasReader 3.01 [Control Software for FujiFilm Bas and FLA Scanners, Fuji, Tokyo/J **1999.**]

Programm zur Steuerung des FUJI BAS 2500 Scanners

- Origin 6.0 [Microcal Software Inc., *Microcal™ Origin®*, Version 6.0, Northampton **1999.**]

Programm zur graphischen Erstellung und Auswertung von Spektren.

4.10 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Thallium	99,9 %	Aldrich.
Tellurdioxid	> 98 %	Merck
Tellur	99,5 %,	Aldrich
Schwefel	99 %	Strem Chemicals
Thallium(I)carbonat	99,95	Strem Chemicals
Thallium(I)iodid	99,99	Chempur
Methanol	99,8 %	Riedel-de Haën
Acetonitril	>99,5 %	Merck
Iod	>99,8	Riedel-de Haën
18-Krone-6	99 %	Acros Organics
Dibenzo-24-Krone-6	> 99%	Merck
Kryptofix 222	> 99%	Merck
Kryptofix 5	>99 %	Merck
Iodwasserstoffsäure	57 %	Merck
Ammoniumiodid	99,5 %	Merck
Kupfer(I)iodid	98 %	Merck
Acetonitril	>99,5 %	Merck
Dichlormethan	99,8 %	Riedel-de Haën
Ethanol	99,8 %	Riedel-de Haën
Methanol	99,8 %	Riedel-de Haën

5 Toxikologie des Thalliums [61] und Arbeitssicherheit

Aufnahme und Verteilung im Körper

Thallium(I)-Ionen werden aus dem Atmungs- oder Verdauungstrakt praktisch vollständig resorbiert. Auch durch die Haut wird Thallium in den Organismus aufgenommen. Einmal in den Körper gelangt, verschwinden die Tl^+ -Ionen rasch wieder aus dem Blut, weil sie in die Zellen der Organe aufgenommen werden. Man geht davon aus, dass sie, wahrscheinlich aufgrund der physikalisch-chemischen Ähnlichkeiten zu den Alkalimetallen (Ionendradius, Oxidationsstufe etc.), die Transporteinrichtungen für K^+ -Ionen mitbenutzen. Bei der Maus wurde nachgewiesen, dass sich radioaktives Thallium nach intravenöser Eingabe in den Epithelien der Nieren und im Dickdarm anreichert. Auch in der Leber und in bestimmten Knochen und Knorpeln wurden hohe Konzentrationen gemessen. Thallium-Ionen werden über die Nieren und den Darmtrakt ausgeschieden. Die biologische Halbwertszeit beim Menschen beträgt ungefähr 30 Tage.

Akute und chronische Toxizität

Thallium weist eine hohe akute sowie chronische Toxizität auf. 0,8 bis 1 g bezogen auf das Element Thallium sind für den Erwachsenen tödlich, wobei geringere Dosen schwere Vergiftungen hervorrufen. In der Initialphase einer Vergiftung, die bis zu 4 Tage dauern kann, kommt es zu Beschwerden im Magen-Darm-Trakt. Auf der Kopfhaut lässt sich das Widysche Syndrom nachweisen, wobei es sich um schwärzliche Ablagerungen von Thalliumsulfid im Bereich der Haarwurzel handelt. Die Frühphase der Vergiftung zwischen dem 7. und 10. Tag nach der Thallium-Einnahme wird von unspezifischen Symptomen wie Schlafstörungen und psychischen Veränderungen begleitet. Nach 10 bis 20 Tagen wird die Maximalphase erreicht, bei der Haarausfall einsetzt. Es kommen Sehstörungen hinzu, die mit einer Lähmung der Hirnnerven bis zur teils irreversiblen Schädigung des Sehnerven führen können. Der Tod tritt entweder während einer Lähmung des verlängerten Rückenmarks oder aufgrund von Herzrhythmusstörungen ein. Unter den Spätschäden einer Vergiftung sind unter anderem Lähmungen der Extremitäten, einer verringerten Nervenleitgeschwindigkeit, sowie eines verstärkten Haarwachstums zu nennen. Thallium ist fetotoxisch und gelangt einfach durch die

Plazenta in den Fetalkreislauf. Die Angaben über die Mutagenität von Thallium sind in der Literatur widersprüchlich. Tierexperimentelle Untersuchungen einer kanzerogenen Wirkung von Thalliumverbindungen existieren bisher nicht.

Wirkungsmechanismus

Bis heute gibt es in dieser Frage des Wirkungsmechanismus von Tl^+ im Körper noch viele Ungereimtheiten. Festzustellen ist nach dem heutigen Wissensstand, dass Tl^+ -Ionen in allen Zellen sowie an isolierten Enzymsystemen der $Na^+-K^+-ATPase$ Kalium-Ionen ersetzen können. In bestimmten Konzentrationsbereichen, die nicht als niedrig bezeichnet werden können, kann Thallium sogar bestimmte Zellfunktionen aufrechterhalten. Am Herzen können Tl^+ -Ionen die gleichen toxischen Wirkungen wie K^+ -Ionen hervorrufen, die in der Maximalphase einer Vergiftung Todesursache sein können. Auffallend für die Ausprägung der lebensbedrohlichen Giftwirkungen ist deren langsame Entwicklung. Dabei zeigen sich die Schäden vor allen Dingen an den Mitochondrien, die bis zu deren vollständiger Zerstörung reichen. Es ist ebenfalls ungeklärt, ob Tl^+ die giftige Spezies des Metalls darstellt. Ein Erklärungsansatz geht von der langsamen Bildung von Tl^{3+} -Ionen im Zellinnern aus, welche starke Oxidantien für Glutathion (ein an verschiedenen Stoffwechselvorgängen beteiligtes Tripeptid) sind. Eine vollständige Aufklärung ist bis heute nicht erfolgt, obwohl eine Oxidation von Tl^+ zu Tl^{3+} in Teilen der Mitochondrien von Hefezellen nachgewiesen wurde.

Therapie von Thalliumvergiftungen

Die gängigen Chelatbildner eignen sich nicht, um Thallium zu komplexieren und aus dem Körper auszuleiten. Deshalb versucht man, die Ionen über die Nieren auszuschwemmen, was durch eine zusätzliche K^+ -Ionen-Infusion unterstützt werden kann. Alternativ besteht die Möglichkeit, Thallium über den Darm nach einer Therapie von A. Catsch auszuschleusen, die in den 50er Jahren ursprünglich zur Ausschleusung von radioaktiven Cäsium entwickelt worden war. Hierzu verabreicht man dem Patienten oral das vom Körper nicht resorbierbare kolloidale Berliner Blau, welches in der Lage ist, einwertige Kationen bevorzugt mit großem Ionenradius zu binden. Auf diese Weise lässt sich auch das aus dem Blut in den Magen-Darm-Trakt abgesonderte Thallium abfangen und zur Ausscheidung bringen. Insbesondere in

den Niederlanden, wo die Berliner-Blau-Therapie konsequent angewendet wurde, sind keine Todesfälle mehr nach Thalliumvergiftungen aufgetreten.

Labor- und Arbeitssicherheit

Aufgrund der hohen Giftigkeit von Thalliumverbindungen ist es notwendig, neben den üblichen Sicherheitsvorkehrungen im Labor, auf folgende Punkte zu achten:

- Da Thalliumsalze über die Haut aufgenommen werden können, ist jeder Hautkontakt absolut zu vermeiden. Dies geschieht durch das Tragen geeigneter geschlossener Laborkleidung und Schutzhandschuhen.
- Besonderes Augenmerk sollte man auf die Gefahr der Aufnahme von Thallium durch die Lunge legen. Thalliumhaltige Stäube stellen ein großes Berufsrisiko z. B. in der zementverarbeitenden Industrie dar. Im Labor ist daher streng darauf zu achten, dass die Handhabung von Pulvern nicht in einem Bereich ausgeführt wird, wo ein starker Luftzug herrscht, da dies zur Aufwirbelung und Verteilung der Stäube führt. Außerdem sollte beim Umgang mit pulverförmigen Stoffen eine Feinstaub-Atemschutzmaske getragen werden. Ebenso müssen thalliumhaltige Reaktionsgemische z. B. durch eine Stahlbombe von der Umgebung getrennt werden, so dass bei einem etwaigen Zerbersten einer Ampulle keine Stäube in die Umgebung getragen werden können. Wenn bei einem Bruch des Reaktionsgefäßes mit der Freisetzung von Thalliumdämpfen zu rechnen ist, muss die Reaktion unter einer Abzugshaube durchgeführt werden.
- Eine orale Aufnahme ist bei Einhaltung der üblichen Laborsicherheit auszuschließen.

Die Überwachung von exponierten Personen erfolgt im arbeitsmedizinischen Bereich über Urinproben. Als normal wird die Ausscheidung von 0,05 bis 1,5 µg/L Urin betrachtet. 300 µg/L werden als Grenzwert für die kurzfristige Belastung von Beschäftigten in thalliumverarbeitenden Betrieben angegeben [61].

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Pyykkö, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim **1988**.
- [3] L. Ottensschläger, *Umweltchemisches Seminar*, Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe **2003**.
- [4] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Méjean, B. Frit, *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 329.
- [5] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [6] F. J. DiSalvo, *Science* **1999**, 285, 703
- [7] P. J. Gehring, P. B. Hammond, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1967**, 155, 187; C. E. Inturrisi, *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, 178, 630.
- [8] F. Rieger, A.-V. Mudring, Posterbeitrag, *Gemeinsame Jahrestagung der DGK*, Jena **2004**.
- [9] I. A. Kahwa, D. Miller, M. Mitchel, F. R. Fronczek, R. G. Goodricht, D. J. Williams, C. A. O'Mahoney, A. M. Z. Slawin, S. V. Ley, C. J. Groombridge, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3963.
- [10] M. A. Subramanian, J. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flippen, K. J. Morrissey, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Nature* **1988**, 332, 420.
- [11] K. Brodersen, J. Zimmerhackl, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1.
- [12] D. L. Hughes, *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1975**, III, 2374.
- [13] I. Pantenburg, *Dissertation*, Köln **2001**.
- [14] *Supramolecular Chemistry*, J. W. Steed, J. W. Atwood, Wiley, New York **2000**.
- [15] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 195.
- [16] K. H. Lieser, H. Witte, *Z. Metallk.* **1952**, 43, 396.
- [17] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York **1973**.
- [18] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie - Eine Einführung*, Thieme Verlag, Stuttgart **1988**.
- [19] M. Bühl, R. Ludwig, R. Schurhammer, G. Wipff, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11463.
- [20] K. Fukuhura, K. Ikeda H. J. Matsuura, *J. Mol. Struct* **1990**, 224, 203.
- [21] K. V. Domasevitch, J. A. Rusanova, J. Sieler, V. N. Kokozay, *Inorg. Chim. Acta* **1999**,

293, 234.

- [22] F. R. Fronczek, R. D. Gandour, in Y. Inone, G. W. Gokel (Eds.): *Cation Binding by Macrocycles: Complexation of Cationic Species by Crown Ethers*, M. Dekker Inc., New York **1979**.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [24] J. A. Manskaya et al., *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 683.
- [25] C. Riche, C. Pascard-Billy, C. Cambillau, G. Bram., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 183.
- [26] V. A. Trush, K. V. Domasevitch, V. M. Amirkhanov, J. Sieler, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 451.
- [27] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3829; I. D. Brown, R. Faggiani, *Acta Crystallogr. B*, **1980**, 36, 1802.
- [28] A.-V. Mudring, F. Rieger, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6240.
- [29] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS.html>.
- [30] I. Gržetić, G. Moh, *N. Jb. Miner. Abh.* **1994**, 167(2/3), 349.
- [31] www.webmineral.com
- [32] K. Kocman, E. W. Nuffield, *Can. Mineral.* **1974**, 12, 269
- [33] D. Harker, *Z. Kristallogr.* **1934**, 89, 175.
- [34] F. Daliran, G. Moh, *N. Jb. Miner. Abh.* **1995**, 169 (3), 255.
- [35] Th. Doert, P. Böttcher, R. Cardoso-Gil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2160.
- [36] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109; M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 253.
- [37] T. McCarthy, X. Zhang, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2944.
- [38] M. Wachhold, *Dissertation*, Herbert Utz Verlag Wissenschaft, München **1997**.
- [39] E. Cruceanu, D. Niculescu, *J. Phys. Soc. Japan* **1973**, 12, 1198.
- [40] W. Nowacki, A. Edenharter, P. Engel, M. Gostojić, A. Nagl, *Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits* **1982**, 2, 689.
- [41] J.-C. Jumas, M. Ribes, M. Maurin, E. Philippot, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 444.
- [42] C. Rumpf, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 1046.
- [43] X. Zhang, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1238.
- [44] A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2057.
- [45] S. H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 1061.
- [46] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. X. Champarnaud-Mesjard,

- T. Merle-Méjean, B. Frit, V. Nazbal, E. Fargin, G. Le Flem, M. O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Sarger, *J. Sol. State Chem.* **1999**, *146*, 329.
- [47] A. Gutzmann, A. Näther, W. Bensch, *Acta Cryst. C* **2004**, *60*, i11.
- [48] D.-Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Science* **2000**, *287*, 1024.
- [49] A. Edenharter, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 169.
- [50] A. P. Mirgorododsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 545.
- [51] D. Cellai, M. A. Carpenter, R. J. Kirkpatrick, E.K.H. Salje, M. Zhang, *Phys. Chem. Miner.* **1995**, *50*.
- [52] H. P. Beck, M. Schuster, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 301.
- [53] F. Rieger, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2006**, *632*, 2113.
- [54] M. A. McGuire, T. K. Reynolds, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 285.
- [55] M. A. McGuire, T. J. Scheidemantel, J. V. Badding, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6186.
- [56] X. Zhang, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Soc.* **1994**, *116*, 1890.
- [57] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Heidelberg Berlin **2003**.
- [58] Powder Diffraction File, PDF-2 Database Sets 1-5: International Centre for Diffraction Data, The Newtown Square, PA (USA) **1995**.
- [59] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München Wien **2005**.
- [60] R. Mirgel, *Dissertation*, Köln **1986**.
- [61] H. Marquardt, S. G. Schäfer (Eds.), *Lehrbuch der Toxikologie*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim **1994**.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jeden Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Priv.-Doz. A.-V. Mudring betreut worden.



Köln, den 20. September 2006,

Franziska Rieger

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

F. Rieger, A.-V. Mudring, Posterbeitrag, *Gemeinsame Jahrestagung der DGK*, Jena **2004**.

A.-V. Mudring, F. Rieger, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6240.

F. Rieger, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9340.

F. Rieger, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2006**, 632, 2113.

Danksagung

Herzlich danken möchte ich allen Personen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Frau Priv.-Doz. Anja-Verena Mudring danke ich für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit mit Rat und Tat, für die Durchführung der theoretischen Rechnungen und für die angenehme freie Forschungsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis und für seine Unterstützung und Förderung der Arbeit.

Vielen Dank an meine Labor- und „Subgroup“-Kollegen Anna Getsis, Tudor Timofte und Arash Babai, auf deren Hilfsbereitschaft man sich in jeder Situation verlassen kann.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Meyer danke ich, Dr. Ingo-Pantenburg und Ingrid Müller besonders für die IPDS-Hochtemperatur-Messungen, Dr. Angela Möller für die Unterstützung bei der Interpretation der Schwingungsspektren, Herrn S. Brandtl danke ich für seinen Einsatz, wenn hausmeisterliches Geschick benötigt wurde. Herrn H. Schumacher danke ich für die EDX-Messungen und zahlreichen Pulverdiffraktogramme, Frau R. Schulze und Peter Kliesen für die Messung der Schwingungsspektren. Frau Dipl.-Phys. Eva Rose danke ich für die Durchführung Leitfähigkeitsmessungen. Weiterhin geht mein Dank an Yassin Mokaddem und Dr. Leo Pak für die fachlichen Diskussionen und vielerlei nützlichen Ratschläge sowie Matthias Nolte, Muhamet Sehabi, Nazife Cesur, Timo Taetz und Heinz-Hubert Fischer für ihre Hilfsbereitschaft.

Danke schön an alle F-Praktikanten, die mit großem Engagement mitgearbeitet und zu dieser Arbeit beigetragen haben: Alexander Thiessen, Elena Albermann, Nico Slavov, André Uthe, Frank Heinrich, Peter Görzen, Michael Rolletter und Kristina Hackelöer.

Schließlich danke ich herzlich meinen lieben Eltern.